# Ueber mehrkernige Komplexe der Metall-Thiosulfate und Sulfite

---

## Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

**Georg Eliasberg**

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 1933

Tag der Promotion: 14. 10. 1933

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

14

Referenten:

Prof. Dr. A. Rosenheim
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Einleitung.

Während die Konstitution einkerniger Komplexsalze durch die Theorien von A. Werner[1]) im wesentlichen als geklärt gelten konnte, blieb die Frage nach dem Aufbau der mehrkernigen Verbindungen in vielen Fällen noch offen.

Ausgebaut wurden von Werner[2]) selbst lediglich die Fragen des Aufbaus mehrkerniger Metallammoniake, insbesondere des Kobalts; und zwar entwickelte Werner an Verbindungen des Typus

$$\left[Co(NH_3)_6\right] X_3 \longrightarrow \left[R\begin{matrix}Co(NH_3)_6\\ Co(NH_3)_6\end{matrix}\right] X_5$$

also analog dem Schema

$$CH_4 \longrightarrow HN\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

wobei als „Bindeglied" R die Gruppen $NH_2$, OH, O, $O_2$, $NO_2$, $SO_4$ etc. fungieren können, den für mehrkernige Komplexe so wichtigen Begriff der Brückenbindung. Derartige Brükkenbindungen sind möglich auch mit mehreren, gleichartigen und verschiedenen, Bindegliedern; es wird auch bei Werner eine Reihe von Beispielen angeführt, auch für drei- und vierkernige Komplexe, mit vier und sechs Brückenbindungen.

Ebenfalls als mehrkernige Komplexe denkt Werner die Konstitution der Alkalimolybdänhalogenide — bei denen es sich zum Teil um komplexe Anionen handelt, da Verbindungen vom Typus

$$\left[Mo_3Cl_4\right] X_2$$

und

$$\left[Mo_3Br_4\right] X_2$$

---

[1]) „Neuere Anschauungen etc." 3. Aufl., 1913.
[2]) l. c. Seite 280 ff.

durch Anlagerung von zwei Molekülen Halogenid RX übergehen in Verbindungen vom Typus

$$[\,Mo_3Cl_8\,]\,R_2{\cdot}2\,H_2O$$

und

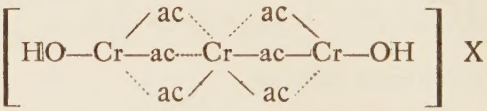
$$\left[\,Mo_3\begin{matrix}Cl_4\\Br_4\end{matrix}\,\right]\,R_2{\cdot}2\,H_2O$$

Wichtiger für die folgenden Untersuchungen erwiesen sich die mehrkernigen Komplexe des dreiwertigen Eisens und Chroms mit den Radikalen organischer Säuren, vorwiegend dem Essigsäurerest.

Es handelt sich um Verbindungen des folgenden Typus:

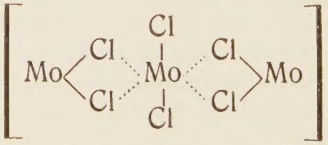
$$\left[\,Cr_3\begin{matrix}ac_6\\(OH)_2\end{matrix}\,\right]X + aq \qquad (ac = \text{Säurerest})$$

dem bereits Werner folgende Konstitution zuschrieb:




An Verbindungen dieser Art ist dann im folgenden die Konstitution mehrkerniger Komplexe studiert worden.

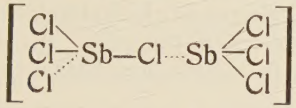
In der zusammenfassenden Darstellung von R. F. Weinland[3]) werden die von Werner angedeuteten Zusammenhänge weiter ausgeführt. Das gilt sowohl von den komplexen Molybdänhalogeniden, bei denen ebenfalls Brückenbindung angenommen wird:

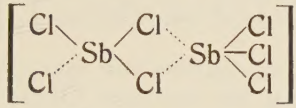


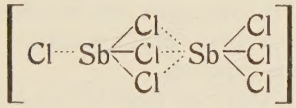

wie auch von den mehrkernigen Metallammoniakaten, wie auch insbesondere von den mehrkernigen Kationen mit organischen Säureresten, bei deren Besprechung Weinland den Untersuchungen von H. Reihlen (vgl. weiter unten) folgt.

[3]) Einführung in die Chemie der Komplex-Verb. 2. Aufl. 1924, S. 378 ff.

Den Gedanken der Brückenbindung überträgt Weinland auch auf mehrkernige Anionen und formuliert die Halogenosalze des dreiwertigen Antimon folgendermaßen:

Einfache Brücke:  $Rb \cdot H_2O$

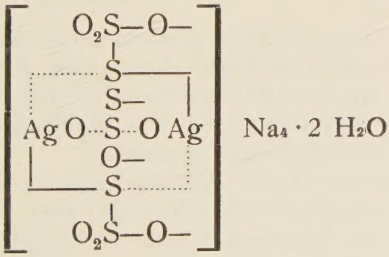
Doppelte Brücke:  $Rb \cdot H_2O$

Dreifache Brücke:  $Rb \cdot H_2O$

Für mehrkernige Acidosalze die nur Reste von Sauerstoffsäuren enthalten, ist Weinland der Meinung, daß die Bindung ausschließlich über die Sauerstoffnebenvalenzbrücke zustandekommt, während bei den Thiosulfaten auch eine Schwefelbrücke möglich sei. Er kommt demnach für die Verbindung

$$[Ag_2(S_2O_3)_3]\ Na \cdot 2\ H_2O$$

zu folgender Konstitution:

 $Na_4 \cdot 2\ H_2O$

doch erscheint diese Auffassung wenig wahrscheinlich.

Gut geklärt ist hingegen die Konstitution der Hetero- und Isopolysäuren.

Die entscheidenden Untersuchungen über die Konstitution der mehrkernigen Komplexe sind von Hans Reihlen[4]) vorgenommen worden.

[4]) Z. f. an. Ch., 114 (1920) 65 und 133 (1924) 82.

Reihlen geht aus von der Tatsache, daß auch für mehrkernige Verbindungen die oktaedrische Anordnung um ein Zentralatom erhalten bleiben muß, wofür zunächst schon die Spaltung eines mehrkernigen Kobaltsalzes durch Werner[5]) in zwei optisch aktive Komponenten ein Beweis ist.

Demnach ist das Kation des Salzes

$$\left[ Co \left( (OH)_2 Co(NH_3)_4 \right)_3 \right] X_6$$

aufzufassen, als Kombination von vier Oktaedern, die so zusammenhängen, daß der mittlere Oktaeder mit jedem der drei äußren zwei OH-Gruppen = 2 Ecken und also eine Kante gemeinsam hat; bei welcher Konfiguration sich in der Tat zwei Spiegelbildisomerien ergeben.

Wenn man nun starr an dem Oktaederschema festhält, so ergibt es sich, daß für dreikernige Komplexe (sechs Brückenbindungen) die niedrigste vorkommende Koordinationszahl gleich 12 sein muß, gemäß folgender Figur:

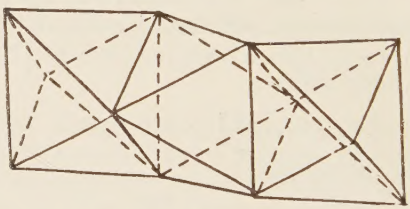


Fig. 1.

Nun hat es sich aber erwiesen, daß bei einer Reihe der in Frage kommenden Verbindungen die KZ = 8, 10, und 11 anzunehmen ist. Das gilt insbesondere für die schon erwähnten Ferri- und Cromi-acetate, d. h. für dreikernige Verbindungen mit der Brückenbindung sechs.

Verbindungen dieser Art sind recht gründlich untersucht worden; insbesondere haben Weinland und Höhn[6]) festgestellt, daß die Säurereste sich durch Ol-Gruppen ersetzen lassen, wobei mit dem Auswandern der Säuregruppen aus dem Komplex eine Farbvertiefung und im umgekehrten Falle eine Aufhellung zu beobachten ist.

Da sich nun bei diesem Verbindungstyp auch gemischte Kationen nachweisen ließen, etwa von der Formel:

[5]) Ber. chem. Ges., 47 (1914) 3087.
[6]) Z. f. an. Ch., 69 (1910) 158.

$$[\ Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2\ ]\ Cl \cdot 6\ H_2O$$

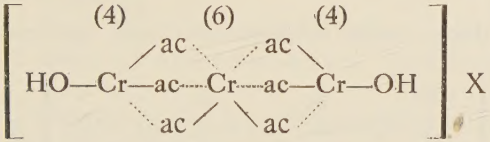
und

$$[\ CrFe_2(CH_3COO)_6(OH)_2\ ]\ Cl \cdot 6\ H_2O$$

so folgert Reihlen daraus, daß der Abstand der einzelnen Säurereste gleich groß ist, ganz gleich, ob das Zentralatom Cr oder Fe ist, daß somit die Möglichkeit sowohl der oktaedrischen, wie auch der tetraedrischen Konfiguration gegeben ist.

Reihlen entwickelt nunmehr folgende räumliche Vorstellung:

In der Strukturformel




wird das mittlere — koordinativ sechswertige — Atom als Oktaeder, die beiden äußren — koordinativ vierwertigen — Atome als Tetraeder dargestellt. Jedes der Tetraeder hat mit dem Oktaeder drei ac-Bindungen — somit eine Seitenfläche — gemeinsam; womit man dann zu der sehr symmetrischen räumlichen Anordnung als Rhomboeder gelangt, die in der Tat der erforderlichen Koordinationszahl acht entspricht.

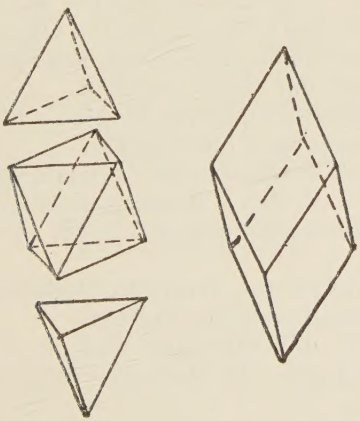
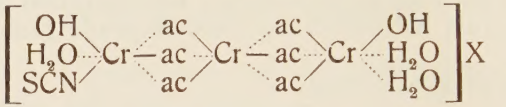


Fig. 2.

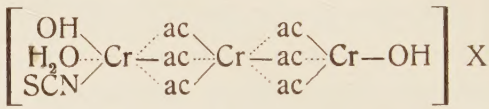
Die von Weinland und Büttner[7]) beschriebene ähnliche Verbindung

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_3\\ SCN\end{matrix}\right] X \cdot 2\,H_2O$$

wird von Reihlen in zweifacher Weise formuliert:



bzw. nach der — sehr langsam vor sich gehenden — Entwässerung:



Im ersteren Falle haben wir die Koordinationszahl 12 — d. h.: beide äußren Tetraeder haben sich zu Oktaedern ergänzt, wobei wir es wieder mit Fig. 1 (vgl. Seite 6) zu tun haben. Im zweiten Falle ist lediglich ein Tetraeder ergänzt, wir haben es also mit einer aus zwei Oktaedern und einem Tetraeder bestehenden Konfiguration zu tun, die die KZ = 10 aufweist. Für KZ = 11 kommt Reihlen zu einem aus drei Oktaedern bestehenden Gebilde; die drei Oktaeder haben eine gemeinsame Kante: die so entstehende Konfiguration ist symmetrisch, allerdings um 10,1% verzerrt.

Aehnliche Ueberlegungen hat Reihlen schließlich auch für vierkernige Verbindungen durchgeführt.

Bei dem starren Festhalten am Oktaederschema wäre hier die kleinste KZ = 15 (bei 9 Brückenbindungen), während in Wirklichkeit Verbindungen mit KZ = 10, 11 und 12 bekannt sind.

Reihlen entwickelt für derartige Verbindungen folgende räumliche Konfigurationsmöglichkeiten:

Für KZ = 12: drei Oktaeder und ein Tetraeder haben eine gemeinsame Kante. (Winkelverzerrung = 9,5%).

---

[7]) Z. an. Chem., 75 (1912) 293.

Für KZ = 11: reihenförmige Anordnung: Tetraeder — Oktaeder — Oktaeder — Tetraeder.

Verbindungen mit KZ = 9 lassen sich räumlich nicht darstellen.

Reihlen entwickelt zusammenfassend für mehrkernige Komplexe folgende Möglichkeiten:

A. Zweikernig:
   Beide Kerne liegen auf einer Geraden.
B. Dreikernig:
   I. 1) Die drei Kerne liegen auf einer Geraden;
      2) Die drei Kerne liegen auf einer gebrochenen Geraden;
   II. Kein Zentralkern; die drei Kerne liegen auf einer geschlossenen Geraden;
C. Vierkernig:
   I. Zentralkern; die drei übrigen Kerne im Raum um den ZK gruppiert;
   II. Kein Zentralkern;
      1) Vier Kerne auf einer Geraden;
      2) Vier Kerne auf einer geschlossenen Geraden.

Man kann demnach von geraden (A; B I.1; C II.1), verzweigten (B I.2; C I) und ringförmigen (B II; C II.2) Kernketten sprechen.

In einer Reihe von Arbeiten[8]), [9]), [10]), [11]) übertrug Reihlen die hier gewonnenen Anschauungen auch auf mehrkernigkomplexe Anionen und zwar auf Metallcyanide.

Es ist zunächst[8]) der Nachweis geführt worden, daß die Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs (und ähnlicher Körper) nicht als Salze dieser Säuren, sondern als mehrkernige Verbindungen aufzufassen sind.

Demnach haben lösliches Berliner- bzw. Turnbullsblau nicht die Formeln :

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{II} \\ \mathrm{Fe(CN)_6}\end{matrix}\right]\begin{matrix}\mathrm{III} \\ \mathrm{Fe\ K}\end{matrix}$$

bzw.

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{III} \\ \mathrm{Fe(CN)_6}\end{matrix}\right]\begin{matrix}\mathrm{II} \\ \mathrm{Fe\ K}\end{matrix}$$

---

[8]) Reihlen und Zimmermann, L. Ann. 451 (1926) 75.
[9]) Reihlen und v. Kummer, L. Ann. 469 (1929) 30.
[10]) Reihlen und Zimmermann, L. Ann. 475 (1929) 101.
[11]) Reihlen und Kraut, L. Ann. 478 (1930) 219.

sondern:

$$\left[\begin{matrix}\text{II} & \text{III}\\ \text{Fe}\,(\text{CN})_6\text{Fe}\end{matrix}\right]\text{K}$$

Ebenfalls bei dem analogen Cu-Salz: nicht

$$[\,\text{Fe(CN)}_6\,]\,\text{Cu}_2$$

sondern:

$$[\,\text{Fe(CN)}_6\text{Cu}\,]\,\text{Cu}$$

Auch für das Nickel-auro-cyanid ist der Nachweis analoger Konstitution gelungen[12]); das Salz ist wie folgt aufzufassen:

$$[\,\text{Ni}\,(\text{CN AuCN})_4\,\text{Ni}\,]$$

Für alle derartigen Cyanide ist ferner festgestellt worden, daß sich niemals ein Mol einer komplexen Cyansäure mit weniger als einem Grammatom eines Schwermetalls verbindet, während man stöchiometrisch annehmen sollte, daß auch Verbindungen mit einem Grammäquivalent darstellbar sein sollten. Bei der Komplexbildung ist eben die Zahl der in Reaktion tretenden Atome (bzw. Moleküle) das Entscheidende — im Gegensatz zu den reinen Ionenreaktionen, bei denen es ausschließlich auf die Gleichheit der Zahl der Aequivalente ankommt.

Von Bedeutung für die weiteren Untersuchungen war die Tatsache, daß Blei — das sonst als einziges Schwermetall mit Cyaniden keine Fällung gibt — nitrathaltige Eisen- und Kobaltcyanide bildet[13]), bei denen Reihlen und v. Kummer folgende Formeln für möglich halten:

$$[\,\text{Pb(CN)}_3\text{Fe(CN)}_3\text{Pb}\,]\,\text{NO}_3\cdot 5\,\text{H}_2\text{O}$$

bzw.

$$[\,\text{Pb(CN)}_3\text{Fe(CN)}_3\text{PbNO}_3\,]\,5\,\text{H}_2\text{O}$$

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist zunächst nicht möglich.

Auffällig ist bei diesen Verbindungen nun die Tatsache, daß während sie im festen Zustande — je nach der Körnung — schwarz, tiefrot und braun auftritt, ihre Lösung gelb, mit einem Stich ins grüne ist — also der des Ferricyankalium ähnelt. Diese Erscheinung ist auch sonst häufig beobachtet worden, insbesondere etwa beim Chinoliniumjodid und Bleijodid.

---

[12]) W. Biltz und Bodensieck, Ber. ch. Ges. 57 (1924) 758.
[13]) Schüler, Wien. akad. d. Wiss., 77/2 (1878) 599.

Eine Erklärung dieses Farbwechsels lieferte die Theorie von J. Meisenheimer[14]) und K. Fajans[15]).

Im festen Zustand besteht demnach das Chinoliniumbzw. Bleijodid nicht aus voneinander unabhängigen Chinolinium- und Jodionen, sondern deren Elektronenbahnen sind —wie bei homöopolaren Verbindungen — verzerrt und die Stoffe sind deswegen gefärbt.

In Lösung werden Anion und Kation getrennt und dadurch erhalten die Elektronen die Möglichkeit, sich in unverzerrten Bahnen zu bewegen —die Lösung ist deswegen farblos.

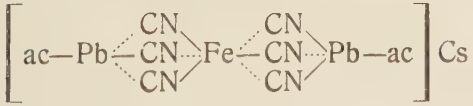
Analog nehmen Reihlen und v. Kummer an, daß bei den vorliegenden Salzen im festen, tiefgefärbten Zustande keine freien Ferricyan- und Bleiionen vorhanden sind, sondern daß Fe, CN, Pb — sowie auch $NO_3$ und $H_2O$ — homöopolar gebunden sind, während in Lösung in der Hauptsache Ferricyan- und Bleiionen vorliegen.

Demnach wäre die zweite Formel (vgl. Seite 10) anzunehmen.

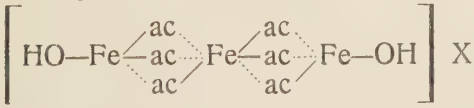
Nun hat Kubli[16]) eine analoge Erscheinung bei einem Cäsiumsalz beobachtet, nämlich

$$\left[(\mathrm{Pb\ ac})_2\mathrm{Fe}^{\mathrm{III}}(\mathrm{CN})_6\right]\mathrm{Cs}$$

Schreibt man dieses Salz in symmetrischer Formulierung, so erhält man:



wobei eine Analogie zu



(vgl. Seite 17) unverkennbar ist.

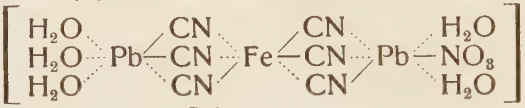
Wir finden hier somit bei einem mehrkernig-komplexen Anion dieselbe sterische Struktur — Rhomboeder — wie sie bereits für entsprechende Kationen nachgewiesen ist (vgl. Figur 2, Seite 7).

---

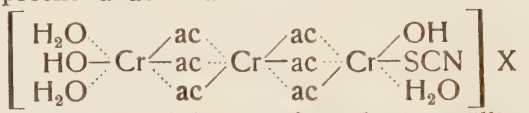
[14]) Ph. ch. 97 (1921) 304.
[15]) Naturw. 11 (1923) 165.
[16]) Diss., Zürich 1925.

Nun können nach Reihlen und Debus[17]) diese Verbindungen Wasser und Alkalisalze anlagern — wodurch die zwei äußeren, koordinativ vierwertigen Atome in koordinativ sechswertige umgewandelt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich nun das Pb/Fe-Salz (vgl. Seite 8) wie folgt formulieren:



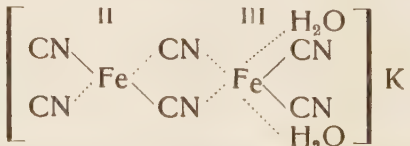
also entsprechend dem Salze



(vgl. Seite 7). Also auch hier ergibt sich eine völlige Analogie und wir dürfen die räumliche Koordination der Cyanide als den Chromi- und Ferricetaten entsprechend uns vorstellen. Umsomehr, als die untersuchte Pb/Fe-Verbindung keineswegs als ein Sonderfall aufzufassen ist; vielmehr treten Verbindungen, die aus einem Hexacyanidrest, zwei Schwermetallatomen und der zur Wahrung der Elektroneutralität erforderlichen Anzahl von Säureresten bzw. Hydroxylgruppen bestehen, stets dann auf, wenn ein komplexes Cyanid mit einem Schwermetall keine Fällung, sondern eine tiefgefärbte Lösung gibt.

Dieselben Anschauungen übertragen Reihlen und Zimmermann[19]) auch auf kompliziertere Verbindungen gleicher Art, etwa vom Typus des unlöslichen Berlinerblau:

Diese Verbindung ist aufzufassen als Derivat des löslichen Berliner- (bzw. Turnbulls-) Blau und ist nach dem vorhergesagten zu formulieren als:



Auf dem Umweg über die Fe/Cu-Ammoniakate ist nun der

[17]) Z. an. Ch. 178 (1929) 157.

Nachweis geführt worden, daß in der Tat, auch bei unlöslichem Berlinerblau eine nichtionogene Bindung der Fe-Atome anzunehmen ist, womit man also zu folgender Formulierung kommt:

$$\left[\begin{matrix}\overset{\text{III}}{(H_2O)_2Fe} & \overset{\text{II}}{(CN)_6Fe}\end{matrix}\right)_3 \overset{\text{II}}{Fe}\Big] K$$

Nach einem Vorschlag von Bergmann bezeichnet man die zweikernigen Komplexe vom Typus

$$[\,Me(CN)_6Me'\,]$$

als „Individualgruppen", aus denen sich dann die komplizierteren Komplexe aufbauen lassen.

In den Arbeiten von Reihlen und Zimmermann[10]) und Reihlen und Kraut[11]) ist eine ganze Reihe solcher „Individualgruppen" und der daraus entstehenden komplizierten Verbindungen untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß nunmehr solche Verbindungen bekannt sind für:

| II | III | II | III | II | II | II | II | III | II | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe, | Fe, | Cu, | Cr, | Cd, | Zn, | Pb, | Co, | Co, | Ni | etc. |

Sehr häufig treten innerhalb der Individualgruppen ein zwei- und ein dreiwertiges Schwermetallatom zusammen — es ist dies aber keine ausschließliche Regel.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

Die Anschauungen über die Konstitution mehrkernigerkomplexer Kationen haben für Metallammoniakate durch Werner und für die Acetate-etc. Salze durch Weinland eine einheitliche Grundlage erhalten. Durch die Arbeiten von Reihlen ist der Nachweis erbracht worden, daß auch mehrkernig-komplexe Anionen — und zwar die Hexacyanosäuren der zwei- und dreiwertigen Schwermetalle — ganz analog konstituiert sind.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es nun, zu untersuchen, ob man für den Aufbau der mehrkernig-komplexen Salze der reduzierenden Säuren — und zwar der schwefligen und der Thioschwefelsäure — mit einwertigen Schwermetallen ähnliche Gesetzmäßigkeiten aufstellen kann.

# Experimenteller Teil.

## I. Mehrkernige Metallthiosulfate.

### A.: Silber-Thiosulfate.

Die Alkalisilberthiosulfate sind mehrfach dargestellt und untersucht worden, so von Lenz[18]), Herschel[19]), Rosenheim und Steinhäuser[20]), Eggeling[21]) und anderen. Ueber ihre Konstitution bestanden indessen verschiedene Unstimmigkeiten, die durch die Arbeit von Rosenheim und Trewendt[22]) wohl als geklärt gelten dürfen.

Demnach handelt es sich um folgende Verbindungstypen:

$$[Ag(S_2O_3)]\,R$$

und

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\,R_5$$

wobei als R in beiden Fällen mit Sicherheit Na, K und $NH_4$ auftreten; die von Eggeling[21]) beschriebenen Rb- und Cs-Salze weisen zwar eine etwas abweichende Zusammensetzung auf, es ist aber nach Rosenheim und Trewendt anzunehmen, daß auch hier Verbindungen des gleichen Typus vorliegen. Vom ersten Typus ist ferner auch ein von Eggeling beschriebenes Li-Salz bekannt. Ferner haben Rosenheim und Trewendt für K ein Salz vom Typus

$$[Ag(S_2O_3)_2]\,R_3 \cdot H_2O$$

nachgewiesen.

---

[18]) L. An. 40 (1841) 94.
[19]) Edinb. phil. Journ. I 26, 254, 390.
[20]) Z. an. Ch. 25 (1900) 73.
[21]) Diss. Breslau 1906.
[22]) Ber. chem. Ges. 61 (1928) 1731.

Diese Befunde sind noch durch die neuesten Untersuchungen von H. Baines[23]) bestätigt worden.

Von diesen Verbindungen sind für die vorliegende Arbeit diejenigen der Zusammensetzung

$$[\ Ag_3\ (S_2O_3)_4\ ]\ R_5$$

von Bedeutung, da sie nach ihrer Zusammensetzung höchstwahrscheinlich zu den mehrkernigen Komplexverbindungen zu zählen sind. Es handelt sich für uns darum, ihre Konstitution möglichst genau aufzuklären, wobei folgende Gesichtspunkte maßgebend sind:

Das Silber, das sowohl zahlreiche komplexe Kationen wie auch Anionen bildet, hat in diesen Verbindungen meistens die Koordinationszahl zwei und vier, seltener die Koordinationszahl drei. Betrachtet man die hier angeführten Verbindungen, so könnte man in Erwägung ziehen, daß in den Verbindungen

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\ R_5$$

ein Atom Silber als Zentralatom eines Anion

$$[Ag\ (S_2O_3)_4]$$

fungiert und die zwei anderen Silberatome mit den fünf Alkaliatomen kationisch auftreten.

Die Voraussetzung hierfür wäre indessen, daß das $S_2O_3$-Radikal eine Koordinationsstelle besetzt, was aber der Zusammensetzung der übrigen Verbindungsreihen widersprechen würde, indem es unzweifelhaft zweizählig fungiert.

Nun verbot es sich bei der Zersetzlichkeit dieser Verbindungen einen ähnlichen Nachweis zu führen, wie ihn Reihlen bei seiner Untersuchung der Cyanide anwendet — nämlich die Ueberführung der kationischen Metallatome durch Ammoniak in Metallammine, da hierbei aus dem Thiosulfat $Ag_2S$ zur Abscheidung gebracht wird — und deswegen blieb zunächst nur die Methode der doppelten Umsetzung mit anderen salzbildenden Basen, um eine eventuelle Spaltbarkeit zu beobachten.

## 1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können, habe ich zunächst nach den von Rosenheim u. Trewendt[22])

[23]) Journ. chem. soc. (1929) 2763.

angegebenen Methoden die Ammonium-, Kalium- und Natriumverbindungen der Reihe

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\ R_5$$

dargestellt und bin hierbei zu den durchaus gleichen Resultaten gekommen.

Die Darstellung des Ammoniumsalzes geschieht demnach wie folgt:

Zu einer Lg. von 5 g $(NH_4)_2S_2O_3$ (etwas mehr als 0,03 Mol) in 70 ccm Wasser werden unter schnellem Rühren und äußerer Eiskühlung 3,4 g $AgNO_3$ in 34 ccm Wasser gelöst zugetropft. Wird zu der klaren Lösung — von einer etwaigen $Ag_2S$-Ausscheidung muß abfiltriert werden — das gleiche Volumen Alkohol zugesetzt, so scheidet sich alsbald ein weißer Niederschlag ab, der aus zugespitzten, miteinander verwachsenen Prismen besteht.

Die Analyse dieses Salzes geschieht in folgender Art: Ag: eine gewogene Menge des Salzes wird mit $HNO_3$ zersetzt, nach dem Verdünnen wird das Ag mit Rhodan-Lösung massanalytisch bestimmt. Die Thioschwefelsäure wird in der Art bestimmt, daß in einer Lösung des Salzes in Wasser (bzw. Ammoniak) das Silber mit Jodkalium ausgefällt wird und dann — ohne abzufiltrieren — der Thiosulfatgehalt durch Titration mit n/10-Jodlösung bestimmt wird. Die Ammoniakbestimmung geschieht in der üblichen Art, durch Destillation.

Es handelt sich um das Salz:

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\ (NH_4)_5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: | $NH_4$: 10,51% | Ag: 38,01% | $S_2O_3$: 48,63% |
| | | 38,68% | 48,29% |
| Ber.: | 10,45% | 37,56% | 52,00% |

Die Darstellung des Natriumsalzes erfolgt ganz entsprechend aus 6,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in 15 ccm Wasser und 3,4 g $AgNO_3$ in 34 g Wasser. Das Salz kristallisiert in glänzenden, quadratischen Blättchen.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes nimmt man 10 g $K_2S_2O_3$ in 40 ccm Wasser gelöst und 4,5 g $AgNO_3$ in 40 ccm Wasser. Man erhält weiße, zugespitzte Prismen.

Eine Analyse dieser beiden Salze konnte unterbleiben, da es sich unzweifelhaft um die Verbindungen

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\ Na_5$$

und

$[Ag_3(S_2O_3)_4]\,K_5$

handelt.

Es ist hier zu beachten, daß wenn man geringere Mengen der Alkalithiosulfate ansetzt, man die einfachen Alkalisilberthiosulfate vom Typus

$[Ag(S_2O_3)]R$

erhält (Rosenheim u. Trewendt)[22]), sodaß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß das betreffende Ion bei der Darstellung der mehrkernigen Verbindung zunächst immer in der Lösung entsteht.

2. Umsetzungen der Salze mit Barium, Strontium, Cadmium, Hydrazin.

Als Ausgangsmaterial für diese Umsetzungen wurden die leicht löslichen Kalium- und Natrium-Salze benutzt. Das Ammonium-Salz, das zersetzlicher ist als die beiden anderen, ist nicht so geeignet.

Die Umsetzungen wurden ausgeführt mit $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, ferner mit Guandininumchlorid und Hydraziniumchlorid.

Die Umsetzung mit $Ba(NO_3)_2$ geschah, indem zu einer Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte vorsichtig $Ba(NO_3)_2$-Lösung zugesetzt wurde, unter Vermeidung eines Ueberschusses. Es fiel sofort ein weißes, kristallinisches Salz, das aber neben Barium auch Kalium enthielt.

Die Analyse dieses Salzes erfolgte auf folgende Art: Zur Bariumbestimmung wurde die Substanz mit konz. $HNO_3$ zersetzt, hierbei fiel $BaSO_4$ aus, das als solches bestimmt wurde. Im Filtrat dieser Fällung wurde das Silber mit Rhodan massanalytisch bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz nach Carius im Schießrohr mit $HNO_3$ aufgeschlossen und dann mit überschüssigem $BaCl_2$ als $BaSO_4$ gefällt. Zur Kaliumbestimmung endlich wurde aus der salpetersauren Lösung einer abgewogenen Substanzmenge der Schwefel als $BaSO_4$ und das Silber als Chlorid ausgefällt und im Filtrat das Kalium als $K_2SO_4$ bestimmt.

$[Ag_3(S_2O_3)_4]\,(K_3Ba)$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | K: 12,70% | Ba: 15,65% | Ag: 30,88% | $S_2O_3$: 41,96% |
| | | 15,22% | 31,40% | |
| | | 17,01% | 31,76% | |
| | | 17,15% | | |
| Ber.: | 11,40% | 13,35% | 31,58% | 43,67% |

Das Produkt ist demnach nicht ganz rein — es handelt sich um einen Uebergang zwischen einem Kaluim- und einem Bariumsalz. Entscheidend ist aber, daß das Verhältnis von Ag zu $S_2O_3$ 3 : 4 ist.

Damit wäre der Beweis für die angegebene Konstitution des Komplexes geführt.

Die Umsetzung mit Strontium erfolgte genau analog der mit Barium; nach längerem Stehen in der Kälte erfolgte die Ausscheidung eines schön kristallisierten, weißen Salzes.

Auch die Analyse erfolgte ebenso wie beim Bariumsalz. Es ist hier nur zu bemerken, daß die Bestimmung des Strontiums als $SrSO_4$ an Genauigkeit durchaus zu wünschen übrig läßt.

Man findet die Formel:

$[Ag(S_2O_3)]_2\,Sr \cdot H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Sr: 15,07% | Ag: 39,40% | $S_2O_3$: 41,33% | $H_2O$: 4,20% (Diff.) |
| Ber.: | 16,12% | 39,57% | 41,02% | 3,30% |

Bei der Umsetzung mit Cadmium erhält man — wenn man zum Kaliumsalz nach und nach unter starkem Rühren und guter Kühlung die $Cd(NO_3)_2$-Lösung zugibt, erst nach längerem Stehen einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der aber kein Cadmium enthält.

Die Analyse erfolgt für Silber wie schon beschrieben; für die Schwefelbestimmung wird die Substanz mit Brom in Kalilauge oxydiert, die Lösung wird dann zur Vertreibung des überschüssigen Broms mit verd. HCl gekocht, dann wird mit $BaCl_2$ das $BaSO_4$ gefällt. Kalium wurde als Differenz errechnet.

Man erhält die Formel:

$[Ag(S_2O_3)]\,K$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gef.: | Ag: 38,43% | $S_2O_3$: 46,71% | K: 14,86% |
| | 42,31% | 42,98% | 14,71% |
| Ber.: | 41,65% | 43,24% | 14,11% |

Die Umsetzung mit Guanidin ergab kein Resultat, mit Hydrazinchlorid erhält man aber bei vorsichtigem Zutropfen zu einer Natrium-Salz-Lösung feine weiße Kristalle, die eine auffällige Aehnlichkeit mit denen des Strontium-Salzes haben.

Die Analyse dieses Salzes — das aber recht unbeständig ist — erfolgt wie üblich. Stickstoff wird durch Verbrennung bestimmt.

Es ergab sich:

$[Ag(S_2O_3)]\ (N_2H_5)$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gef.: | Ag: 38,00% | $S_2O_3$: 45,16% | $N_2H_5$: 12,46% |
| | 39,53% | 47,00% | |
| Ber.: | 42,69% | 44,29% | 13,05% |

Es ergibt sich also, daß man bei den Umsetzungen des dreikernigen Komplexes mit einer Ausnahme (Barium) regelmäßig zu den einkernigen Komplexen des Typus

$[Ag(S_2O_3)]\ R$

kommt, d. h., daß der Abbau des mehrkernigen Komplexes über dieselbe Stufe führt, wie sein wahrscheinlicher Aufbau.

Läßt man diese Anschauungen gelten, so müssen in der Lösung komplexe Ionen der Zusammensetzung

$[Ag(S_2O_3)_2]$

bleiben — was Baines[23]) ebenfalls annimmt — und von denen, wie oben erwähnt, Rosenheim u. Trewendt[22]) das leichtlösliche Kaliumsalz dargestellt haben, während die anderen Alkalisalze offenbar wegen zu großer Löslichkeit nicht isolierbar waren.

Auf Grund dieser Befunde kann man nun für die Konstitution dieser Verbindungen wohl mit Recht folgende Erwägung anstellen:

Das Silber bildet in den komplexen Nitriten[24]) eine Reihe gut charakterisierter Verbindungen, so z. B.:

$BaCs_3\ [Ag(NO_2)_6] \cdot 2\,H_2O$

und entsprechende Strontium- und Blei-Salze, in denen allen das Silber die Koordinationszahl sechs aufweist.

---

[24]) C. S. Jameson, Amer. Chem. J., 38 (1907) 614.
[25]) Einführung etc., 2. Aufl. Seite 297, 335.
[26]) Z. an. Chem. 25 (1900) 103.

Ferner zeigen nach Weinland[25]) Silbersalze, vor allem Silberhalogenide, die Eigentümlichkeit, sich als ganze Moleküle in komplexe Verbindungen — insbesondere Metallammine — einzulagern.

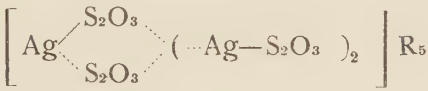
Legt man diese beiden Tatsachen der Strukturformel zu Grunde, so würde sich hier ergeben, daß diese Silberverbindungen aus einem Ion

$$[Ag(S_2O_3)_2]$$

bestehen, das die Basis des Werner schen Oktaeders bildet und an das sich zwei Ionen

$$[Ag(S_2O_3)]$$

in Vervollständigung des Oktaederbildes anlagern. Wir können demnach formulieren:



Diese Anschauung würde sowohl mit der Zusammensetzung des einzig beständigen Umsetzungsproduktes — des Kalium-Barium-Salzes — wie auch mit der Isolierung der schwerlöslichen Spaltungsprodukte in Einklang zu bringen sein.

Jedenfalls sind alle drei Silberatome der Formel im komplexen Anion gebunden.

Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens des Kaliumsalzes, die der leichten Zersetzlichkeit halber bei 0° ausgeführt wurde, gab nur für die erste Lösung einen brauchbaren Wert, da bei weiterer Verdünnung Zersetzung unter Abscheidung von $Ag_2S$ eintrat.

Es wurde gefunden:

für n/32-Lösung $\eta = 65{,}09$.

Bemerkenswert ist die Uebereinstimmung dieses Wertes mit dem für das analoge Salz des zweiwertigen Quecksilbers, der weiter unten angeführt wird.

Zur Ergänzung seien noch die Werte für die Löslichkeit der Kalium- und Natrium-Salze bei 0° mitgeteilt. Eine Bestimmung bei höheren Temperaturen — etwa 25° — erwies sich der Zersetzlichkeit der Salze wegen als unmöglich.

Es ergab sich:
Für das Salz $[Ag_3(S_2O_3)_4]K_5$
Einwage: 7,5343 g Lg., 3,0 ccm n/10 J
Löslichkeit: 0,955% bei 0°.
Für das $[Ag_3(S_2O_3)_4]Na_5$
Einwage: 6,5622 g Lg., 45,5 ccm n/10 J
Löslichkeit: 15,380% bei 0°.

Ueber die halogenhaltigen Silberthiosulfatkomplexe — über die u. a. eine Arbeit von Rosenheim und Steinhäuser[26]) vorliegt — wäre in anderem Zusammenhange zu berichten.

B. Quecksilber-(II)-Thiosulfate.

Den behandelten mehrkernigen Komplexen des Silbers entsprechen in ihrer Zusammensetzung am meisten solche des zweiwertigen Quecksilbers. Daß dieses besonders dazu neigt, mit Säuren des Schwefels außerordentlich beständige Komplexe zu bilden, geht aus dem Verhalten der schon lange bekannten Quecksilber-(II)-Sulfite hervor, die zu den mannigfachsten Umsetzungen befähigt sind und in denen die reduzierenden Eigenschaften der schwefligen Säure fast ganz verdeckt sind.

Von den Quecksilberthiosulfaten kommen hier in Frage mehrkernige Komplexe vom Typus

$$[Hg_3(S_2O_3)_8]R_{10}$$

bzw. einkernige, vom Typus

$$[Hg(S_2O_3)]R_2$$

Die ersten Untersuchungen bei denen Verbindungen des mehrkernigen Typus dargestellt sind, wurden ausgeführt von Rammelsberg[27]), Fock und Klüss[28]) und Kirchhof[29]). Eine zusammenfassende Darstellung erfolgte durch eine Arbeit von Steinhäuser[30]). Nach dieser letzten Arbeit sind als sicher dargestellt zu betrachten

[27]) Pogg. Ann. 56, 315.
[28]) Ber. chem. Ges., 24, 1351.
[29]) Nord. Ann. chem. 2, 30.
[30]) Unveröffentlicht.

$[Hg_3(S_2O_3)_8]\ K_{10}$
$[Hg_3(S_2O_3)_8]\ Sr_5$
$[Hg_3(S_2O_3)_8]\ Ba_5 \cdot n\ H_2O$

während für die Ammoniumsalze abweichende Formeln gefunden sind.

Eine Auswertung der Befunde für die Feststellung der Konstitution und dergl. gibt Steinhäuser nicht.

Die starke Komplexität dieser Verbindungen geht schon daraus hervor, daß sie durch die Einwirkung von HgO auf Alkalithiosulfate entstehen — wobei die Lösung alkalisch wird — in einer Reaktion also, die vergleichbar ist der des im Nesslerschen Reagenz vorhandenen Jodides

$[Hg\ J_4]\ K_2$

das ebenfalls durch Einwirkung von HgO auf die Kaliumodidlösung unter Bildung von freiem Alkalihydroxyd entsteht und immer als charakteristisches Beispiel einer ungewöhnlich starken Komplexbildung aufgefaßt wird.

Ich habe zunächst die von Steinhäuser angegebene Darstellungsweise für das Kaliumsalz wiederholt:

Die in den älteren Untersuchungen angegebene Darstellungsmethode — mechanisches Schütteln von frischgefälltem HgO mit einer konzentrierten $K_2S_2O_3$-Lösung erweist sich als unzweckmäßig, da man das entstehende Salz vom überschüssigen HgO nicht trennen kann. Bessere Resultate erzielt man, wenn man zu einer konzentrierten Thiosulfat-Lösung unter Eiskühlung und Rühren geschlämmtes HgO bis zur Sättigung zugibt — d. h.: bis zur schwachen Rotfärbung der Lösung. Man erhält so einen dicken weiß-grauen Niederschlag, den man auf dem Filter so lange mit heißem Wasser auswäscht, bis nur ein grauer Rückstand zurückbleibt. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Abkühlen — am besten unter Zusatz von etwas $CH_3COOK$ zur Löslichkeitsherabsetzung — das gesuchte Salz in Form von weißen Plättchen. Die von Steinhäuser erwähnte Zugabe von Alkohol kann bei dieser Darstellung unterbleiben.

Als viel besser erweist sich indessen eine andere Darstellungsweise und zwar aus $HgCl_2$ und $K_2S_2O_3$, nach der Beziehung:

$$8\ K_2S_2O_3 + 3\ HgCl_2 = [Hg_3(S_2O_3)_8]\ K_{10} + 6\ KCl$$

Zu den in molekularen Verhältnissen abgewogenen Mengen Chlorid und Thiosulfat empfiehlt es sich, die 6 KCl ent-

sprechende Menge reinstes Kali zuzusetzen, da sich das entstehende Kalium-Salz in alkalischer Lösung beständig erweist; es läßt sich dann unzersetzt erhitzen.

15,2 g $K_2S_2O_3$ werden mit 3,4 g KOH in wenig Wasser gelöst und in der Kälte unter starkem Rühren mit 8,2 g gelöstem $HgCl_2$ nach und nach versetzt. Man erhält eine gute Ausbeute; das Salz ist schwach rot bis hellbraun gefärbt und durchaus beständig.

Durch Umkristallisierung in der Wärme unter Zusatz von festem KOH erhält man fast weiße Kristalle von großer Beständigkeit.

Die Analyse des Salzes geschieht in folgender Weise: Zur Quecksilberbestimmung wird die Substanz in verd. HCl gelöst und das Quecksilber mit $H_2S$ gefällt; das HgS wird in einen Asbestgoochtiegel filtriert und durch Extraktion mit $CS_2$ von anhaftendem Schwefel befreit, sodann bei ca. 120° getrocknet und gewogen. Im Filtrat der Hg-Bestimmung wird das Kalium durch Eindampfen mit $H_2SO_4$ als $K_2SO_4$ bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wird das Salz in heißem Wasser gelöst, das Thiosulfat wird direkt mit n/10 J titriert.

Es handelt sich um das Salz:

$[Hg_3(S_2O_3)_8]K_{10}$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Hg: | 29,27% | $S_2O_3$: | 48,39% | K: | 22,13% |
| | | 30,51% | | 47,35% | | 21,49% |
| | | 30,67% | | | | |
| Ber.: | | 31,81% | | 47,51% | | 20,68% |

Die Versuche, analoge Natrium- und Ammonium-Salze darzustellen, führten zu keinem Ergebnis, obwohl alle bei dem Kaliumsalz beschriebenen Methoden angewandt wurden. Bei dem Ammoniumsalz erhält man zwar eine geringe Menge eines weißgelben Niederschlages — aber dieser ist stark durch abgeschiedenes HgS verunreinigt. Das Natrium kommt — trotz Alkoholzusatz und längerem Stehen im Vakuumexikator — gar nicht erst zur Kristallisation, da die Zersetzung schon in der Lösung erfolgt. Daß dies so ist, erweist sich daraus, daß es unmöglich war, aus der Natrium-Salz-Lösung durch Umsetzung mit Rb,, $NH_4Cl$, Dicyandiamidinsulfat — ja selbst mit KCl irgendwelche Produkte zu erhalten. Setzt man die Lösungen zur Natriumsalz-Darstellung verdünnter an, so erfolgt die Zersetzung und HgS-Abscheidung zwar in sehr viel

schwächerem Umfange, die Konzentration reicht aber nicht zur Kristallisation aus.

Die Darstellung weiterer Salze mußte also durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz versucht werden. Ich habe solche Umsetzungen mit $SrCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ und Hydrazinchlorid durchgeführt.

Zu einer alkalischen Lösung des umkristallisierten Kalium-Salzes (13,6 g) erden 10,6 g gelöstes $SrCl_2$ zugesetzt. In der Kälte scheidet sich eine geringe Menge schöner weißer Kristalle — lange Nadeln — ab. Stehenlassen im Vakuumexikator erhöht die Ausbeute nicht.

Die Analyse wird folgendermaßen durchgeführt: Quecksilber: wie beim K-Salz angegeben; im Filtrat wird Strontium als Sulfat bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wird die Substanz mit Soda/Salpeter aufgeschlossen und mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ bestimmt.

Man findet die Formel:

$$[Hg_3(S_2O_3)_3]\ Sr_5$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Sr: | 25,35% | Hg: | 30,14% | $S_2O_3$: | 43,69% |
| Ber.: | | 22,61% | | 31,13% | | 46,15% |

Hier bleibt also bei der doppelten Umsetzung der mehrkernige Komplex erhalten, womit — genau wie bei den entsprechenden Silbersalzen — wir auch berechtigt sind, die angegebene Konstitution — das ganze Quecksilber nichtionogen gebunden — anzunehmen.

Die Umsetzung mit Barium führte zu einem anderen Ergebnis als Steinhäuser erhielt:

Die von Steinhäuser angegebene Methode: konzentrierte Kaliumsalz-Lösung mit konz. $BaCl_2$-Lösung versetzt — und im Vakuumexikator über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht — erweist sich als wenig geeignet, da die kalt hergestellten Lösungen zu verdünnt sind. Die Umsetung erfolgt, indem 5 g des umkristallisierten Kaliumsalzes in wenig warmem Wasser gelöst werden, dann unter Eiskühlung und Rühren mit etwas mehr als der berechneten Menge $BaCl_2$ (ca. 3 g) versetzt werden. Im Vakuumexikator erfolgt die Ausscheidung ganz feiner Nadeln, in einer Schicht zusammengewachsen und oberflächlich schwach braun gefärbt.

Die Analyse erfolgt für Quecksilber und Barium genau wie beim Strontiumsalz angegeben. Der Schwefel wird durch Carius-Aufschluß als $BaSO_4$ bestimmt.

Die Zahlen entsprechen der Formel:

$$[Hg\ (S_2O_3)_2]\ Ba \cdot 20\ H_2O$$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Hg: | 21,03% | $S_2O_3$: | 24,63% | Ba: | 16,05% | Rest: | 38,29% |
| | | 20,37% | | | | 16,10% | | |
| Ber.: | | 21,80% | | 24,30% | | 14,86% | | 39,05% |

In Uebereinstimmung mit den Befunden von Steinhäuser ist es mir nicht gelungen, ein analoges Calciumsalz darzustellen; man erhält — wenn man die Kaliumsalz-Lösung mit $Ca(NO_3)_2$ versetzt — einen Niederschlag von $Ca(S_2O_3)$.

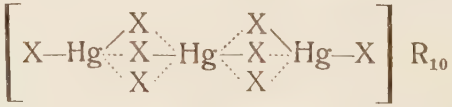
Mit Hydrazinchlorid erhält man zwar einen dem Silbersalz entsprechenden Niederschlag — aber die Verbindung zersetzt sich so rasch, daß sich eine Analyse unmöglich durchführen läßt.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß sich das zweiwertige Quecksilber gegenüber der Thioschwefelsäure völlig wie das Silber verhält; auch die „Spaltungsprodukte" des dreikernigen Komplexes sind die gleichen, da man — im Falle der Barium-Umsetzung — auch hier den „regulären" einkernigen Komplex vom Typus

$$[Hg(S_2O_3)_2]\ R_2$$

erhält, demnach auch berechtigt ist, zu schließen, daß auch beim $Hg^{II}$ zunächst Ionen dieser letzten Art in der Lösung entstehen; eine Reduktion zu $Hg^{I}$ erfolgt nicht.

Die Konstitution dieser Salze wäre wohl folgendermaßen zu denken:



Das würde vollständig dem von Reihlen angegebenen Schema entsprechen (vgl. die Einleitung); die räumliche Koordination erfolgt hier im Sinne eines Rhomboeders.

Allerdings wären wir gezwungen — abweichend von den Silbersalzen — für das Thiosulfation nur eine Koordinationsstelle anzunehmen; wobei bemerkt werden muß, daß die Frage, ob mehrbasische Säuren eine oder mehrere Koordinationsstellen zu beanspruchen haben, bisher ungeklärt ist und man in der Literatur darüber verschiedene Ansichten vertreten finden kann.

Zum Nachweis der Komplexität der Verbindungen wurde das äquivalente Leitvermögen des Kaliumsalzes bestimmt.

Die Bestimmung geschah bei 25°. Die Kapazität war C = 0,1040; die Ausgangskonzentration war $\eta$ = n/32, Einwage: 1,5108 g auf ¼ l.

Äquivalentes Leitvermögen von $[Hg_3(S_2O_3)_8]K_{10}$ bei 25°.

| $\nu$ | $\lambda_\nu$ |
|---|---|
| 32 | 63,28 |
| 64 | 67,95 |
| 128 | 77,44 |
| 256 | 78,19 |
| 512 | 81,45 |
| 1024 | 83,67 |

Die Lösung blieb bei den gemessenen Konzentrationen, soweit man aus dem Aeußeren beurteilen konnte, unzersetzt. Das Leitvermögen steigt, wie bei normalen Salzen, langsam an. Die Differenz $\lambda_{1024}$—$\lambda_{32}$ beträgt 20,39, was allerdings der Ostwaldschen Regel für ein fünf- oder zehnbasisches Salz nicht entspricht. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß der für das Silbersalz

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]K_5$$

bei der Ausgangskonzentration gefundene Wert $\lambda_{32}$ = 65,09 mit dem bei dem Quecksilbersalz

$$[Hg_3(S_2O_3)_8]K_{10}$$

gefundenen Wert $\lambda_{23}$ = 63,28 gut übereinstimmt, was für die absolute Analogie der Struktur beider Verbindungen spricht.

Zum Schluß seien noch die Werte für die Löslichkeitsbestimmung für das Kaliumsalz bei 0° und bei 25° mitgeteilt.

Ich erhielt:

Bei 0°:

Einwage: 4,8839 g Lg; 9,50 ccm n/10 J; Löslichkeit: 4,595%,
7,6816 g 15,25 ccm 4,583%.

Im Durchschnitt also die Löslichkeit: 4,589% bei 0°.

Bei 25°:

Einwage: 8,1565 g Lg; 40,50 ccm n/10 J; Löslichkeit: 11,730%,
6,9163 g 33,75 ccm 11,528%.

Im Durchschnitt also die Löslichkeit: 11,629% bei 25°.

Als Schlußergebnis dieser Versuche erscheint es mithin sicher, daß die Verbindungsreihe

$$[Hg_3(S_2O_3)_8]\ R_{10}$$

ebenfalls ein mehrkerniges Anion enthält, in dem sämtliche Quecksilberatome komplex gebunden sind.

Nach einigen Beobachtungen der älteren Literatur[31]) bildet einwertiges Tl mit Thiosulfat allerdings sehr schwach komplexe Anionen. Es waren aus Lösungen von Tl in überschüssigem $Na_2S_2O_3$ durch Fällung in Alkohol kristallinische Niederschläge erhalten worden, deren Zusammensetzung allerdings wechselt. Jochum erhielt eine Verbindung der Zusammensetzung $3\ Na_2S_2O_3 \cdot 2\ Tl_2S_2O_3 \cdot 10\ H_2O$, Padberg einen Niederschlag der Zusammensetzung $2\ Na_2S_2O_3 \cdot Tl_2S_2O_3 \cdot 8\ H_2O$.

Mit diesen Beobachtungen stimmt es überein, daß bei Löslichkeitsbestimmungen von $Tl_2S_2O_3$ in $K_2S_2O_3$-Lösungen, die hier ausgeführt wurden, eine zwar deutliche, aber schwache Löslichkeitszunahme festgestellt wurde. Es ergab sich, daß bei 0° $Tl_2S_2O_3$ in Wasser Lösungen von 0,218%, in n·$K_2S_2O_3$-Lösungen von 0,314%, in 2-n·$K_2S_2O_3$-Lösungen von 0,377% ergaben. Diese Ergebnisse sprachen für eine außerordentlich schwache Komplexbildung, und diese Tatsache konnte durch eine größere Reihe präparativer Versuche bestätigt worden.

Bei diesen schieden sich aus Lösungen von Kalium- und Ammoniumthiosulfat, die mit $Tl_2S_2O_3$ vollständig abgesättigt waren, nach dem Einengen kristallisierte Produkte aus, die neben Tl und $S_2O_3$ geringe noch wechselnde Mengen Alkali enthielten, jedoch in ihrer Zusammensetzung wechselten und somit wahrscheinlich zum größten Teil aus $Tl_2S_2O_3$ entstanden, das rein aus Lösungen von $Tl_2S_2O_3$ in $Na_2S_2O_3$ sich wieder ausschied.

Somit kann über die Isolierung von Verbindungen eines komplexen Tl-Thiosulfatanions Bestimmtes nicht ausgesagt werden.

---

31) P. Jochum: Jahresberichte 1885, 395; Dissert. Berlin 1885; C. Padberg: Ber., 22 (1889) 2637.

32) H. Euler: Ber., 37 (1904) 1704.

## C. Kupfer-(I)-Thiosulfate.

Ueber komplexe Kupfer(I)-Thiosulfate liegt bereits eine große Reihe älterer Arbeiten vor, so von Rammelsberg[33]), Siewert[34]), Lenz[35]), Jochum[36]), Vortmann[37]), Muthmann und Stützel[38]) u. a. Eine zusammenfassende Untersuchung haben Rosenheim und Steinhäuser[39]) im Jahre 1900 ausgeführt.

In neuester Zeit haben Spacu und Murgulescu[40]) die Alkali-Kupfer-Thiosulfate erneut umfassend untersucht.

Diese Kupfer-Alkali-Thiosulfate enthalten im wesentlichen stets einwertiges Kupfer und die Reaktion ihrer Bildung — wie sie vor allem in älteren Arbeiten beschrieben worden ist — war insofern kompliziert, als die verwandte Kupfer-(II)-Salz-Lösung zunächst durch das zugesetzte Thiosulfat unter teilweiser Oxydation desselben reduziert wurde und sich die komplexen Salze erst dann bildeten. Es treten hierbei die verschiedensten Verbindungsreihen auf, die teilweise tief-gelb gefärbt, teilweise farblos waren. In den älteren Arbeiten wurde vielfach die Frage diskutiert, ob hierbei tatsächlich reine chemische Verbindungen, oder bloße Gemische auftreten.

Rosenheim und Steinhäuser[39]) sind der Auffassung, daß nur die folgenden beiden Verbindungsreihen als reine chemische Verbindungen aufzufassen sind:

1. $[Cu_2(S_2O_3)_3]\,R_2 \cdot 2\,H_2O$

für R = K, Na, $NH_4$; hierbei wäre freilich die Formulierung als zweikernige Verbindungen zu diskutieren.

2. $[Cu_2(S_2O_3)_3]\,R_4 \cdot n\,H_2O$

für R = K, n = 0,2; R = $NH_4$, n = 1,5.

Spacu und Murgulescu[40]) beschreiben außer diesen Verbindungen noch folgende:

$$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5 \cdot 8\,H_2O,$$

---

[33]) Pogg. Ann. 56, 321.
[34]) Ber. chem. Ges., 10, 1677.
[35]) Lieb. ann., 40, 29.
[36]) Diss., Berlin 1885.
[37]) Monatsh. f. chem. 9, 156.
[38]) Ber. chem. Ges., 31, 1732.
[39]) Z. f. an. Chem., 25 (1900) 72.
[40]) Bul. soc. de St., Cluj, 5 I (1929/30) 61—254—344.

deren Konstitution aber zweifelhaft erscheint, ferner offenbar einkernige Verbindungen vom Typus

$$[Cu(S_2O_3)_3]\,R_5 \cdot n\,H_2O,$$

worin R = K, Na und $NH_4$ ist.

Zu bemerken ist, daß Spacu und Murgulescu für Verbindungen vom Typus 1 und 2 häufig einen anderen Kristallwassergehalt angeben, als Rosenheim und Steinhäuser, wozu im folgenden einiges zu bemerken sein wird.

Die Darstellung aller Verbindungen geschah — mit zwei Ausnahmen in der Arbeit von Jochum[36]) und Siewert[41]) — wie erwähnt ausgehend von Salzen des zweiwertigen Kupfers, im allgemeinen dem Sulfat, seltener dem Chlorid, die also durch das zugesetzte Alkalithiosulfat erst zu Verbindungen des einwertigen Kupfers reduziert werden mußten. Lediglich in den zwei erwähnten Fällen diente Kupferchlorür als Ausgangsmaterial.

Spacu und Murgulescu bedienten sich zu ihren Darstellungen und Untersuchungen der potentiometrischen Methode, indem sie Kupfernitratlösungen mit Alkalithiosulfatlösungen elektrometrisch titrierten, die hierbei auftretenden Potentialsprünge maßen und die bei diesen Unstetigkeiten entstehenden Bodenkörper untersuchten. Auch sie gingen vom zweiwertigen Kupfer aus.

Für die vorliegende Arbeit ist von diesen Verbindungsreihen die mehrkernige der Zusammensetzung

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,R_4 \cdot x\,H_2O$$

und die Frage, wie diese Verbindungen rein zu erhalten sind, von Interesse.

Dabei ist grundsätzlich vom Kupfer-(I)-Chlorid ausgegangen worden, das zunächst mit Lösungen von Alkalithiosulfaten umgesetzt worden ist. D. h. — die Darstellungen geschahen in Analogie zu der Methode, die bei den Silberthiosulfaten angewandt worden ist.

### 1. Darstellung des Kalium-Kupfer-Thiosulfats.

10 g $K_2S_2O_3$ (ca. 0,05 Mol) wurden in 80 ccm Wasser gelöst und unter nicht zu starkem Erwärmen mit 2,5 g frischgefälltem CuCl versetzt, wobei das Chlorür in Lösung geht.

[41]) J. B. 1866, 257.

Beim Abkühlen scheidet sich eine reichliche Menge weißer Nadeln ab, die sich durch oberflächliche Oxydation hellgrün färben.

Die Analyse dieses Salzes wurde folgendermaßen durchgeführt: Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz in wenig konz. $HNO_3$ zersetzt, die Lg. zur Trockne gedampft, mit wenig verd. $H_2SO_4$ aufgenommen und nach Frary elektrolysiert. Das Kalium wurde im Filtrat der Elektrolyse durch Eindampfen als Sulfat bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wurde das Salz mit reinem Brom und konz. $HNO_3$ oxydiert, mit H Cl versetzt, zur Vertreibung des überschüssigen Br gekocht — dann wurde das Sulfat mit $BaCl_2$ gefällt:

Es handelt sich unzweifelhaft um das Salz:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,K_4 \cdot 2\,H_2O$$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: | 18,53% | $S_2O_3$: | 49,73% | K: | 24,96% | $H_2O$: | 6,16% |
| | | 19,76% | | | | | Rest | |
| Ber.: | | 19,38% | | 51,23% | | 23,83% | | 5,49% |

Eine Verbindung dieser Zusammensetzung beschreiben sowohl Spacu und Margulescu[40]), wie auch früher Muthmann und Stützel[38]); allerdings wird sie in beiden Arbeiten als gelb gefärbt bezeichnet, während sie hier unzweifelhaft in weißen Kristallnadeln erhalten wurde. Cohen[42]) gibt an, ein analoges, aber wasserfreies Salz erhalten zu haben, das er ebenfalls als farblos beschreibt. Rosenheim und Steinhäuser[39]) geben auch an, daß das wasserhaltige Salz gelb, das wasserfreie weiß sei.

### 2. Darstellung des Ammonium-Kupfer-Thiosulfats.

Die Darstellung muß in der Kälte, mit frischgefälltem CuCl und sehr konzentrierter $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung erfolgen, da man sonst — insbesondere in zu verdünnten Lösungen — zu unreinen Produkten kommt. Das Ammonium-Kupfersalz erweist sich auch sonst als sehr unbeständig.

Setzt man zu sehr konzentrierter Thiosulfat-Lösung CuCl hinzu, so beginnt sofort eine Abscheidung von weißen Kristallen; beim Schütteln auf der Maschine erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit. Man erhält eine große Ausbeute an fast weißen, nadelförmigen Kristallen.

---

[42]) Journ. chem. soc. 51, 38.

Die Analyse des Salzes geschieht, wie beim Kaliumsalz beschrieben. Das $NH_4$ wird destilliert.

Man findet:

$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,(NH_4)_4 \cdot 6\,H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: Cu: 19,62% | $S_2O_3$: 50,01% | $NH_4$: 12,50% | $H_2O$: Rest | 17,87% |
| Ber. 19,76% | 52,18% | 11,20% | | 16,80% |

Rosenheim und Steinhäuser[39]) — die Ammonium-Kupferthiosulfate erstmalig dargestellt haben — erhielten ein Salz dieses Typus mit dem Wassergehalt 1,5. Ich habe — im anderen Zusammenhange — die Darstellung nach der von ihnen beschriebenen Methode: konz. $CuSO_4$-Lösung wird in der Kälte mit konz. $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung versetzt — wiederholt und habe das von ihnen beschriebene Salz feine, verfilzte Nadeln erhalten.

Spacu und Murgulescu[40]) beschreiben ein durchaus ähnliches Salz, dem sie aber den Kristallwassergehalt von $2\,H_2O$ geben.

### 3. Doppelte Umsetzungen mit Barium-, Strontium-, Thallium-, Guanidin- und Hydrazin-Salzen.

Die Prüfung der Konstitution, wie auch der Beständigkeit des Komplexes, sowie der Produkte einer eventuellen Aufspaltung, konnte bei Kupfer — ebenso wie schon vorher bei Silber und Quecksilber lediglich auf dem Wege der doppelten Umsetzung erfolgen. Da das Ammonium-Salz seiner geringen Beständigkeit halber nicht benutzt werden konnte, wurden sämtliche Umsetzungen mit dem oben erwähnten Kalium-Salz vorgenommen.

#### a) Umsetzung mit Bariumchlorid.

Wird zu einer Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte $BaCl_2$ zugegeben, so fällt zunächst ein weißer Niederschlag — wohl $BaS_2O_3$ — aus, der sich beim Erwärmen wieder löst.

Wird in der Wärme eine größere Menge $BaCl_2$-Lösung langsam zugesetzt, so scheidet sich ein mikrokristallinischer, aus zusammengewachsenen Nadeln bestehender Niederschlag ab, wobei sich die zunächst hellgrüne Lösung entfärbt. Das

Salz ist recht beständig, färbt sich aber an der Luft schwach grün.

Die Analyse dieses Salzes erfolgt folgendermaßen: Das Kupfer wird elektrolytisch bestimmt, wie üblich; im Filtrat der Elektrolyse wird das Kalium als Sulfat bestimmt. Zur Barium- und Schwefelbestimmung wird eine abgewogene Menge Substanz mit $HNO_3$ und Brom oxydiert, die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und mit verd. HCl aufgenommen. Das bereits ausgefallene $BaSO_4$ (1) wird abfiltriert und bestimmt; im Filtrat wird in der Siedehitze mit $BaCl_2$ nochmals $BaSO_4$ (2) gefällt. Aus der Fällung (1) wird der Gehalt an Barium, aus den Fällungen (1 und 2) der Gehalt an $S_2O_3$ errechnet.

Es handelt sich um das Salz:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\ (Ba_{1,5}/K \cdot 6\ H_2O$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 16,53% 16,32% | $S_2O_3$: 39,54% | Ba: 29,35% | K: 3,41% | $H_2O$: 11,17% Rest |
| Ber.: | 15,56% | 41,20% | 25,24% | 4,79% | 13,22% |

Der Nachweis der Konstitution für den Komplex wäre hiernach zwar erbracht, doch handelt es sich — wie schon die ungenauen analytischen Werte zeigen — um eine unvollständige Umsetzung.

Die Darstellung wird darum wiederholt — um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wird die Lösung mit dem zuerst entstehenden Niederschlag vor dem Absaugen aufgekocht. Bei dieser zweiten Umsetzung wurden berechnete Mengen angewandt: eine Lösung von 4 g Kalium-Salz wurde mit 3,5 g $BaCl_2$ versetzt. Man erhält ein schön kristallisiertes, hellolivgrünes Salz, das kein Kalium enthält.

Die Analyse dieses Salzes — wie die vorige durchgeführt — ergab:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\ (Ba_2 \cdot 3\ H_2O$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 16,54% | $S_2O_3$: 41,98% | Ba: 34,47% | $H_2O$: 7,01% Rest | |
| Ber.: | 16,05% | 42,50% | 34,65% | 6,82% | |

Auf diese Weise erhält man ein reines Bariumsalz des gleichen Typus; Vortmann[37]) sowie Cohen[42]) hatten bereits diese doppelte Umsetzung ausgeführt; Rosenheim und Steinhäuser[39]) führten sie ebenfalls aus, von dem Ammoniumsalz ausgehend. Sie beschreiben das Salz ganz ähnlich, geben aber 4 Moleküle Kristallwasser an.

### b) Umsetzung mit Strontiumchlorid.

Man erhält zwei, ihrem Kristallwassergehalte nach verschiedene Produkte, je nachdem, ob man die Umsetzung in der Wärme oder in der Kälte vornimmt. Auf alle Fälle muß man mit konzentrierten Lösungen arbeiten.

Werden 4 g des Kaliumsalzes in sehr wenig Wasser suspendiert und mit 3,3 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ erhitzt, so scheidet sich zunächst nur eine geringe Menge eines grün-braunen Niederschlages ab, von der abfiltriert wird. Im Vakuumexikator über konz. $H_2SO_4$ scheiden sich dann langsam sehr schöne hell-gelbe sechseckige Plättchen aus. Bei zu langem Stehenlassen im Exikator vermischt sich dieses Produkt mit sich ausscheidendem Kalium-Salz.

Die Analyse dieses Produktes wird wie folgt vorgenommen: das Kupfer wird wie üblich elektrolysiert; im Filtrat der Elektrolyse wird das Strontium durch Eindampfen als Sulfat bestimmt; zur Schwefelbestimmung verfährt man, wie schon beschrieben.

Man findet die Formel:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,Sr_2 \cdot 5\,H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 17,05% | $S_2O_3$: 48,96% | Sr: 22,65% | $H_2O$: 12,34% Rest |
| Ber.: | 17,45% | 46,18% | 24,05% | 12,37% |

Werden aber 2,65 g Kalium-Salz mit 2,2 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in wenig Wasser ca. eine Stunde in der Kälte auf der Maschine geschüttelt, so erhält man zunächst einen grau-grünen Niederschlag, den man durch vorsichtiges Erhitzen wieder in Lösung gehen läßt; nach dem Filtrieren setzt man die Lösung in den Vakuumexikator; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich eine geringe Menge sehr schöner gelber Kristalle ab.

Die Analyse führt zu der Formel:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,Sr_2 \cdot 1{,}5\,H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 19,25% | $S_2O_3$: 47,58% | Sr: 29,04% | $H_2O$: 4,13% Rest |
| Ber.: | 19,09% | 50,50% | 26,28% | 4,05% |

die sich von der in der ersten Umsetzung erhaltenen nur durch den Kristallwassergehalt unterscheidet.

c) Umsetzung mit Thalliumnitrat.

Zu einer Lösung von 5 g Kaliumsalz werden unter schwachem Erwärmen 5 g gelöstes $Tl NO_3$ nach und nach zugesetzt. Der sich zunächst bildende weiße Niederschlag — vermutlich $Tl_2S_2O_3$ — geht wieder in Lösung; erst wenn das ganze Thalliumsalz zugesetzt ist, erhält man einen hell-grau-grünen Niederschlag; aus dem Filtrat, das hell-gelblichgrün ist, erhält man durch Zusatz von weiterem $Tl NO_3$ einen weißen Niederschlag, der aber mit dem zuerst erhaltenen identisch sein dürfte.

Die Analyse dieses Salzes erwies sich als recht schwierig; es gelang nicht, nach dem Ausfällen des Thalliums als $Tl_2O_3$ das Kupfer als Sulfid zu bestimmen, ebensowenig war es möglich, nach der Ausfällung des Thalliums als Halogenid das Kupfer elektrolytisch zu bestimmen. Am besten erwiesen sich folgende Methoden: Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit $HNO_3$ und Br oxydiert, die Lösung zur Trockne gedampft, dann mit verd. $H_2SO_4$ aufgenommen; vom abgeschiedenen Tl-Niederschlag wurde nun abfiltriert und im Filtrat die Elektrolyse vorgenommen, obwohl die Lösung Halogenionen enthielt. Zur Schwefelbestimmung wurde in der gleichen Weise oxydiert, dann mit HCl gekocht und in der Siedehitze mit $BaCl_2$ gefällt. Um das Thallium zu bestimmen, wurde die Substanz mit wenig konz. $HNO_3$ oxydiert, die Lösung etwas verdünnt und in der Kälte mit Br-Wasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Die Lösung wurde dann aufgekocht und mit Ammoniak versetzt: es fällt rot-braunes $Tl_2O_3$, das im Goochtiegel bei 75° bestimmt wird.

Es ergibt sich die Formel:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,Tl_4 \cdot 16\,H_2O$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 7,86% | $S_3O_3$: 23,20% | Tl: 51,21% | $H_2O$: 18,91% |
| | | 20,69% | 49,50% | Rest | |
| | | | 53,14% | | |
| Ber.: | 8,40% | 21,44% | 52,08% | 19,37% |

Auch dieses Salz entspricht also genau den bisherigen; etwas merkwürdig ist freilich der reichlich hohe Kristallwassergehalt.

### d) Umsetzung mit Hydrazinchlorid.

Man erhält aus dem Kaliumsalz mit Guanidin oder Pyridin keine Niederschläge. Wohl aber — in Analogie zum Silber — mit Hydrazin.

Die Umsetzung darf nicht in der Wärme geschehen, da man sonst einen sich rasch rot färbenden Niederschlag erhält, der offenbar viel reduziertes Kupfer enthält. Setzt man in der Kälte vorsichtig eine Hydrazinchlorid-Lösung zu der Kaliumsalz-Lösung, so erhält man zunächst ein oliv-grünes, in kleinen zusammengewachsenen Nadeln kristallisierendes Salz. Im Filtrat erhält man nach längerem Stehen eine größere Menge feiner langer, teilweise zu Sternen zusammengewachsener Nadeln; der Niederschlag ist zunächst weiß, färbt sich langsam hellbraun. Die beiden Produkte erweisen sich als identisch.

In der Analyse werden Kupfer und Schwefel wie üblich bestimmt; den Gehalt an Hydrazin ermittelt man durch Verbrennung.

Man findet als Formel:

$[Cu(S_2O_3)]\,(N_2H_5)\cdot H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: Cu: 25,70% | $S_2O_3$: 48,59% | $N_2H_5$: 15,50% | $H_2O$: 9,65% |
| 26,27% | 49,13% | | Rest |
| Ber.: 28,03% | 49,44% | 14,56% | 9,10% |

Geht man aber bei dieser Umsetzung von berechneten Mengen aus, so erhält man ein Salz der gleichen Zusammensetzung, aber mit einem anderen Kristallwassergehalt:

Zu einer Lösung von 4 g Kaliumsalz werden in der Kälte 1,2 g gelöstes Hydrazinchlorid zugesetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar; nach einigen Stunden scheidet sich eine nicht sehr große Menge sehr schön kristallisierter Nadeln ab. Das Produkt ist ursprünglich weiß, färbt sich später braun.

Die Analyse ergibt die Formel:

$[Cu(S_2O_3)]\,(N_2H_5)\cdot 2\,H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gef.: Cu: 27,89% | $S_2O_3$: 43,46% | $N_2H_5$: 12,72% | $H_2O$: 16,93% |
| | | | Rest |
| Ber.: 25,79% | 45,10% | 13,17% | 14,82% |

In Analogie zu der entsprechenden Silberumsetzung erhält man hier eine Aufspaltung des ursprünglichen Komplexes.

Aus den obigen Ergebnissen folgt, daß das einwertige Kupfer die Neigung hat, mit dem Thiosulfat Komplexe vom Typus

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,R_4 \cdot H_2O$$

zu bilden, insbesondere, wenn man als Ausgangsprodukt Kupfer-(I)-Salze nimmt. Der entstehende Komplex dieses Typus erweist sich in zahlreichen Umsetzungen als recht beständig und man ist daher berechtigt, ihn in der angegebenen Weise zu formulieren, d. h., das gesamte Kupfer als komplex gebunden anzusehen.

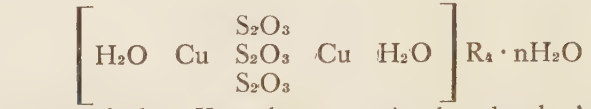
Auffallend ist die Neigung dieser Salze stets Kristallwasser zu binden und Salze gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Wassergehaltes zu bilden. Bei der gegenüber höheren Temperaturen vorhandenen Unbeständigkeit dieser Körper war es nicht möglich, die Art der Wasserbindung näher zu untersuchen. Wie schon erwähnt, besteht in Bezug auf die Färbung der Salze — bei gleichzeitigem Wechsel des Kristallwassergehaltes — in der Literatur Unstimmigkeit. Man darf annehmen, daß es sich um zwei Reihen von Verbindungen handelt: eine weiße und eine gelbe. Die in der vorliegenden Arbeit Arbeit dargestellten, durchweg kristallwasserhaltigen Verbindungen sind — mit Ausnahme des gelben Strontiumsalzes — weiß, zum Teil im Gegensatz zu älteren Angaben.

Zur Frage der Konstitution scheint folgende Annahme gerechtfertigt: mit Ausnahme eines Strontiumsalzes enthalten alle untersuchten Produkte zwei oder mehr Moleküle Wasser. In Anlehnung an die Anschauungen von Reihlen (vgl. die Einleitung) dürfte es erlaubt sein, zwei Moleküle $H_2O$ als zum Komplex gehörig zu betrachten und die Verbindungen somit wie folgt zu formulieren:

$$\left[\begin{matrix} & (S_2O_3)_3 \\ Cu_2 & \\ & (H_2O)_2 \end{matrix}\right] R_4 \cdot nH_2O$$

Falls man nun hier — wie bei den Silbersalzen — für $S_2O_3$ die Koordinationszahl zwei annimmt, wozu man bei dem Charakter der Kupferkomplexe durchaus berechtigt ist, so kommt man für den Komplex zur Koordinationszahl acht bei zwei Kernen.

Man würde dann wie folgt formulieren:



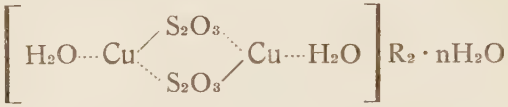
Die einfachen Komplexe — wie das durch Aufspaltung dieses Komplexes erhaltene Hydrazinsalz — vom Typus:

$$[Cu(S_2O_3)]\ R \cdot nH_2O$$

werden in der älteren Literatur durchweg ebenfalls als zweikernige Verbindungen formuliert:

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]\ R_2 \cdot nH_2O$$

Sollte man hier in Bezug auf das Kristallwasser die gleiche Annahme machen, so käme man zu zweikernigen Verbindungen mit der Koordinationszahl s e c h s , die vielleicht wie folgt zu formulieren wären:



## II. Mehrkernige Metallsulfite.

Daß bei Zusatz von Silbersalzen zu Lösungen von Alkalisulfiten offenbar zunächst komplexe Alkali-Silber-Sulfite entstehen, geht — wie ältere Beobachtungen zeigen — schon daraus hervor, daß der im ersten Augenblick ausfallende weiße Niederschlag von Silbersulfit wieder in Lösung geht. Die Geringfügigkeit dieser Reaktion spricht dafür, daß eine eventuelle Komplexbildung recht schwach ist.

Löslichkeit von $Ag_2SO_3$ in $H_2O$: bei 0° 0,165%

Löslichkeit von $Ag_2SO_3$ in $K_2SO_3$ bei 0° 0,782%

Trotz dieser Tatsachen und trotzdem ältere Autoren aus Lösungen von $Ag_2SO_3$ in Alaklisulfitlösungen Komplexsalze isoliert haben wollten, gelang es bei Wiederholung nicht, einwandfreie homogene Verbindungen zu erhalten. Auf die Anführung der mehrfach angeführten Versuche soll verzichtet werden, da reproduzierbare Ergebnisse nicht zu erhalten waren. Es kann als festgestellt gelten, daß komplexe Anionen in den Lösungen vorhanden sind, daß aber ihre geringe Komplexität einerseits und die damit verbundene Reduktion zu metallischem Silber andererseits die Herstellung eines Produktes verhindert.

Bessere Ergebnisse sind bei der Herstellung der Sulfite des einwertigen Kupfers zu erzielen.

## Zur Kenntnis der Sulfite und Doppelsulfite des Kupfers.

Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd sowie von Alkalisulfiten auf Verbindungen des ein- und zweiwertigen Kupfers liegt eine außerordentlich umfangreiche ältere Literatur vor, deren Ergebnisse zum Teil recht widerspruchsvoll sind. Es ist nicht möglich — und auch nicht zweckmäßig — die sehr zahlreichen Angaben hier im einzelnen anzuführen[43]).

In neuerer Zeit haben diese Verbindungen an Interesse gewonnen durch kinetische Untersuchungen, die zuerst von Baubigny[44]) durchgeführt worden sind, der nachwies, daß bei Einwirkung von $SO_2$ auf Salze des zweiwertigen Kupfers primär Dithionsäure entsteht, die dann sekundär zu $H_2SO_4$ oxydiert wird. Auf dieser Beobachtung fußend haben dann Franck und Haber[45]) diese Oxydationsreaktion als eine durch Kupferionen katalytisch beeinflußte, stufenförmig verlaufende Autoxydation beschrieben.

Für den Gegenstand der vorliegenden Arbeit kam als Untersuchungsobjekt vor allem das sogenannte „Chevreulsche Salz" in Betracht, das durch Einwirkung von $SO_2$ auf Salze des zweiwertigen Kupfers entsteht und nach seiner Zusammensetzung

$$Cu_3(SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$$

eventuell zu den mehrkernigen Komplexverbindungen zu rechnen wäre. Es sei hervorgehoben, daß nach den Erkenntnissen auch der älteren Arbeiten diese Verbindung ein- und zweiwertiges Kupfer enthalten soll. Daneben werden auch angeblich reines Cuprosulfit einerseits und andererseits allerdings schlecht charakterisiertes Cuprisulfit in der Literatur beschrieben. Neben dem Chevreulschen Salz, das in sehr charakteristischen, glänzend rot-braunen Kristallen sich ausscheidet, sind noch zahlreiche ganz gleich — oder doch sehr ähnlich — aussehende Produkte mit vielfach anderen Formeln in der Litera-

---

[43]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Aufl. T 1, S. 825 ff, 872 ff, 1086 ff, 1121 ff.

[44]) Compt. rend. 154 (1912) 701.

[45]) Sitzungsber. preuß. Ak., 13 (1931) 250.

tur angegeben. Aus diesen Gründen wurde diese Verbindung zunächst eingehend untersucht.

### 1. Darstellung und Untersuchung des „Chevreulschen Salzes".

In der Literatur[43]) werden zur Darstellung dieses Salzes verschiedene Methoden angegeben, die im Prinzip alle auf die Einwirkung von $SO_2$ auf Verbindungen des zweiwertigen Kupfers zurückgehen. Zu erwähnen wären besonders folgende Möglichkeiten:

1. In eine konzentrierte $CuSO_4$-Lg. wird in der Siedehitze $SO_2$ eingeleitet. Niederschlag erfolgt — wenn auch in geringem Umfange — bei sehr großen Konzentrationen; Methode empfiehlt sich nicht.

2. $CuSO_4$ in wässriger schwefliger Säure gelöst und zum Sieden erhitzt; auch diese Methode ist nicht zu empfehlen.

3. $CuCO_3$ wird in gleicher Weise wie unter 2. behandelt; unter starker $SO_2$-Entwicklung fällt ein schöner, dunkelrotbrauner Niederschlag; die Lösung färbt sich blau-grün.

4. $Cu(CH_3CO_2)_2$ wird in der gleichen Weise behandelt; Reaktion wie bei 3. Allerdings bildet sich zunächst ein grobflockiger rot-brauner Niederschlag, der sich rasch unter $SO_2$-Entwicklung umlagert. Diese letzte Methode ergab die besten Resultate und wurde bei den vorliegenden Untersuchungn stets zur Darstellung des Chevreulschen Salzes angewandt.

Es ist hierbei lediglich zu beachten, daß keine zu konzentrierten Lösungen angesetzt werden; auch empfiehlt es sich nicht, zu große Mengen auf einmal zu verarbeiten. In solchen Fällen erhält man leicht Produkte, die — obwohl dem Chevreulschen Salz durchaus ähnlich — doch eine abweichende Zusammensetzung aufweisen; so etwa Produkte wie:

$$Cu_7(SO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$$

Zur Analyse des Salzes verfährt man folgendermaßen: für die Kupferelektrolyse wird die Substanz mit konz. $HNO_3$ zersetzt, zur Trockene gedampft und mit verd. $H_2SO_4$ aufgenommen. Zur Schwefelbestimmung wird das Produkt mit Brom in KOH oxydiert, mit verd. HCl gekocht, mit $BaCl_2$ in der Siedehitze versetzt; $BaSO_4$ wird bestimmt.

Es ergibt sich die Formel:

$$Cu_3(SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 48,72% | $SO_3$: 41,18% | $H_2O$: | 10,10% |
| | 49,89% | 42,37% | Rest | 7,74% |
| | 49,95% | | | |
| Ber.: | 49,30% | 41,40% | | 9,31% |

Zur Klärung der Konstitution dieser Verbindung ist es zunächst unerläßlich, festzustellen, welchen Anteil am Gesamtkupfergehalt — und durch die Analyse wird ja lediglich dieser bestimmt! — das zwei- und welchen das einwertige Kupfer hat. In der älteren Literatur finden sich hierüber keinerlei Angaben, obwohl schon dort, wie bereits erwähnt, verschiedentlich der Meinung Ausdruck gegeben wird, daß das Kupfer in beiden Wertigkeitsstufen auftritt.

Eine bekannte Methode zur Bestimmung des einwertigen Cu neben dem zweiwertigen beruht darauf, daß das zu untersuchende Produkt in $NH_4OH$ gelöst wird und sodann mit $AgNO_3$ versetzt wird; auf jedes Atom $Cu^I$ wird hierbei ein Atom Ag ausgeschieden. Zur Vermeidung der reduzierenden Wirkung des Sulfits auf das $AgNO_3$ wurde im vorliegenden Falle das Salz zunächst durch Kochen mit verd. HCl im $CO_2$-Strome zersetzt und dann erst mit $NH_4OH$ behandelt. Dennoch erwies sich die Methode als unbrauchbar.

Deswegen wurde der Gehalt an zweiwertigem Kupfer bestimmt und zwar nach einer Methode von G. Bruns[46]), zitiert bei Kolthoff[47]).

Danach wird eine abgewogene Menge Substanz im $CO_2$-Strom durch Kochen mit verd. HCl zersetzt; man läßt die Lösung im $CO_2$-Strom erkalten und gibt sodann 0,5—1,0 ccm n KJ-Lösung, sowie ca. 10 ccm 10%ige KSCN-Lösung zu und titriert dann gleich mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung. Auf Grund der Gleichung:

$$Cu^{II}Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + Cu^{I}J + J$$

nimmt man hierbei für jedes Aequivalent Thiosulfat, das verbraucht wird, ein Aequivalent zweiwertiges Kupfer an.

---

[46]) Zentrbl. f. Zuckerindustrie, 1917, 731.
[47]) Maßanalyse, 2 Aufl. Bd. II, S. 463.

Es ergab sich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gef.: | $Cu^{II}$: 17,29% | ($Cu^{I}$: | 32,01%) |
| | | Diff. | |
| | 16,35% | ( | 32,95%) |
| Ber.: | 16,42% | ( | 32,80%) |

das heißt: es ist genau ein Drittel des im Chevreulschen Salz enthaltenen Kupfers als zweiwertig, zwei Drittel hingegen als einwertig aufzufassen.

Da es sich um ein außerordentlich beständiges Produkt handelt, ist es ferner möglich, eine Untersuchung über die Art der Wasserbindung durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge der Substanz für mehrere Tage in einen Vakuumexikator über Phosphorpentoxyd gestellt. Es trat keine Gewichtsverminderung ein, sodaß man wohl annehmen kann, das Wasser sei im Komplex gebunden; andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Wasser außerhalb des Komplexes an das Kupfer gebunden ist. Auf diese beiden Möglichkeiten wird noch zurückzukommen sein.

Zunächst aber hat man die Wahl, das Chevreulsche Salz als ein Cupro-Salz der Cuprischwefligen Säure

$$[Cu^{II}(SO_3)_2]\ Cu^{I}_2 \cdot 2\,H_2O$$

oder als ein Cupri-Salz der Cuproschwefligen Säure

$$[Cu^{I}_2(SO_3)_2]\ Cu^{II} \cdot 2\,H_2O$$

aufzufassen.

Eine Beantwortung dieser Frage wäre möglich durch doppelte Umsetzungen. Das ist aber auf dem direkten Wege der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung wegen nicht möglich. Es mußte daher folgender Weg beschritten werden: es mußte versucht werden, die dem Chevreulschen Salz analogen Alkaliverbindungen darzustellen, um aus diesen auf dem Wege der doppelten Umsetzung mit Kupferverbindungen das Chevreulsche Salz wiederugewinnen. Dieser Weg hat sich in der Tat als durchaus erfolgreich erwiesen.

Dagegen ist es nicht gelungen, trotz verschiedener Versuche, das in der Literatur erwähnte Cuprosulfit rein darzustellen.

Als Ausgangspunkt diente zuerst das später beschriebene Natrium-Kupfer-Sulfit:

$$[Cu(SO_3)]\ Na$$

Dieses Salz wird im $CO_2$-Strom mit konz. Essigsäure gekocht; die Lösung färbt sich blau, es fällt ein weißer Niederschlag, der rasch abfiltriert wird, sich aber alsbald schnell blau-grün färbt. Es erweist sich als unmöglich, den Nd. durch Nachwaschen mit Alkohol zu trocknen: es tritt sofortige Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Kupfer ein.

Beim Lösen in Wasser erfolgt ebenfalls sofortige Zersetzung.

Die Analyse dieses Produktes ist deswegen höchst unsicher; es ergaben sich folgende Werte:

Cu: 42,04% $SO_3$: 28,84% Rest: 29,12%

Das Verhältnis Cu : $SO_3$ ist hierbei annähernd 2 : 1, was für $Cu_2SO_3$ sprechen würde; allerdings ist anzunehmen, daß eine Acetatanlagerung erfolgt ist.

Bei einer zweiten analog durchgeführten Darstellung — bei der längeres Kochen in Essigsäure am Rückflußkühler im $CO_2$-Strom stattfand, fiel ein äußerlich dem Produkt durchaus ähnlicher Niederschlag, der sich ebenfalls als äußerst zersetzlich erwies, aber so gut wie gar kein $SO_3$ enthielt; der Cu-Gehalt dieser Verbindung betrug 48,09%. Es liegt die Möglichkeit vor, daß es sich um Kupferacetat handelt; wozu aber zu bemerken wäre, daß Cuproacetat rund 51,80% Cu, Cupriacetat rund 35,00% Cu enthalten. Möglicherweise liegt also ein Gemisch beider vor.

Bei einem weiteren Darstellungsversuch ging ich vom Cuproacetat aus; dieses wurde in Eisessig gelöst, vom Rückstand wurde abfiltriert. In die kochend gesättigte Lösung wurde längere Zeit $SO_2$ eingeleitet. Beim Abkühlen scheidet sich ein weißes Produkt aus, das nicht ganz so zersetzlich ist, wie die beiden vorhergehenden, sich aber immerhin nach kurzer Zeit grün färbt.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

Cu: 25,05% $SO_3$: 35,12% Rest: 39,83%

Das Verhältnis Cu : $SO_3$ spricht hierbei indessen mehr für $CuSO_3$ als für $Cu_2SO_3$; außerdem dürfte die Verbindung einen offenbar wechselnden Rest Acetat enthalten.

Aus diesen Versuchen darf man wohl folgern, daß wenn zunächst Cuproacetat ausfallen sollte, es sich sofort oxydiert, sodaß man es praktisch mit Cupro-Cupri-Acetat-Gemischen zu tun hat; außerdem scheint es nicht möglich zu sein, die Ver-

bindung frei von einem wechselnden, angelagerten Acetatrest zu erhalten.

Man darf indessen annehmen, daß zwar in Lösung Cupro-Ionen vorhanden sind, daneben aber auch Cupriionen; sobald hier das Verhältnis 2 : 1 erreicht wird, scheidet sich aber das gemischte Produkt — eben das Chevreulsche Salz — als die schwerlöslichste Substanz aus.

## 2. Alkali-Kupfer-Sulfite.

Wie schon erwähnt, kam es hier darauf an, die dem Chevreulschen Salz analogen Produkte darzustellen; und zwar ist bei der vorliegenden Arbeit die Annahme gemacht worden, daß es sich beim Chevreulschen Salz um das Salz der Cupro-Säure handelt; es ist denn auch in der Tat gelungen, die diesem Typus entsprechenden Salze, in denen das Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 : 1 ist, d. h. von der Formel

$$[Cu^{I}(SO_3)]\,R$$

für R = K, Na und $NH_4$ zu erhalten.

Die ältere Literatur — es handelt sich insbesondere um Arbeiten von Rammelsberg[48]), Svensson[49]), Rogojski[50]), Péan de Saint-Gilles[51]), Commaille[52]), Muspratt[53]), Etard[54]), Böttinger[55]) sowie um eine umfassende Untersuchung von Rosenheim und Steinhäuser[56]) — gibt eine große Reihe von Alkali-Kupfer-Sulfiten an, im allgemeinen recht komplizierter Zusammensetzung; darunter eine Reihe von Verbindungen, die Kupfer in beiden Wertigkeitsstufen nebeneinander enthalten sollen. Grundsätzlich haben alle älteren Autoren diese Produkte erhalten, indem sie von Verbindungen des zweiwertigen Kupfers ausgegangen sind, die durch $SO_2$ erst reduziert werden mußten.

---

[48]) Pogg. Ann. 57, 391.
[49]) Lunds Univ. Arskrift 1870.
[50]) Journ. prakt. chem. 53, 403.
[51]) Ann. chem. (3) 42, 31.
[52]) Journ. pharm. (4) 6, 107.
[53]) Lieb. Ann. 64, 243.
[54]) Compt. rend. 94 u. 95.
[55]) Lieb. Ann. 51, 410.
[56]) Z. an. Chem. 25 (1900) 92.

Von dem hier in Frage stehenden Verbindungstyp wurde ein analoges Kalium-Salz erstmalig von Rosenheim und Steinhäuser[56]) dargestellt, die es aus einer mit $SO_2$ übersättigten Lösung von $CuSO_4$ und $K_2CO_3$ erhielten und dem sie die Formel

$$Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_3$$

zuschrieben; ältere Autoren geben für das Kalium lediglich kompliziertere Verbindungen an. Nach Angaben von R. und St. handelt es sich um ein gelblich-weißes, durch Beimengungen von Cuprocupri-sulfit bräunlich-rot gefärbtes Salz.

Für das Natrium geben sowohl Commaille[52]) wie auch Svensson[49]) analog zusammengesetzte Verbindungen von den Formeln

$$Cu_2SO_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot 2\,H_2O, \text{ bzw. } 11\,H_2O$$

an, während Rosenheim und Steinhäuser[56]) behaupten, trotz mehrfacher Versuche eine derartige Verbindung rein nicht haben erhalten können; ihrer Meinung nach enthält dieses Salz — das als in gelben Nadeln kristallisierend beschrieben wird — Kupfer in beiden Wertigkeitsstufen.

Für das Ammonium endlich geben Rogojski[50]), Commaille[52]), sowie auch Rosenheim und Steinhäuser[56]) ebenfalls Sale von der Zusammensetzung

$$Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3, \text{ bzw. mit } 2\,H_2O$$

an. Auch hier ging die Darstellung von Verbindungen des zweiwertigen Kupfers aus.

Wie schon betont, ist bei der vorliegenden Arbeit als Ausgangsprodukt stets einwertiges Kupfer verwandt worden und zwar als frisch dargestelltes CuCl.

Die Darstellung der Alkali-Kupfer-Sulfite auf diese Weise ist recht einfach und führte sowohl beim Kalium und Natrium wie auch beim Ammonium zu den wasserfreien Verbindungen vom Typus

$$[Cu(SO_3)]\,R$$

Zur Darstellung des Kalium-Kupfer-Sulfits geht man aus von Kalium-meta-bisulfit, welches in nicht zu verdünnter Lösung mit frisch gefälltem CuCl gekocht wird. Es bildet sich alsbald ein hell-ambra-farbener Niederschlag, der in der Kristallform dem Chevreulschen Salz durchaus ähnelt: fünfeckige Plättchen, in der Durchsicht fast farblos. Der Niederschlag muß sofort mit Alkohol und Aether getrocknet wer-

den, da sonst Oxydation stattfindet; trocken ist das Produkt durchaus beständig.

Eine bessere Methode der Darstellung beruht auf der Beobachtung, daß sich CuCl leicht in Kaliumchlorid löst. Man nimmt auf 1 Mol CuCl 2 Mol KCl und setzt sodann 1,5 Mol $K_2S_2O_5$ hinzu. Man erhält beim Kochen zunächst nur eine geringe Menge eines wesentlich dunkler gefärbten Produktes, das ebenfalls sehr gut kristallisiert. Verdünnt man die Lösung, so scheidet sich weiteres Salz aus; offenbar ist das entstehende Salz ebenfalls in Kaliumchlorid löslich, was durch weitere Beobachtungen tatsächlich festgestellt worden ist. Es empfiehlt sich daher, die Mutterlauge sehr weitgehend zu verdünnen — bis auf zwei Liter — und unter Einleiten von Wasserdampf zu kochen, wobei man weitere Ausbeuten erhält. Läßt man die Verdünnung noch weiter vor sich gehen — bis auf drei Liter — so erhält man ein purpurfarbenes kristallisiertes Produkt, das aber reines Kupferoxydul sein dürfte, sowohl dem analytischen Befunde nach, wie auch nach der Beobachtung, daß es sich in verd. HCl farblos löst und beim Versetzen mit KOH reines Kupferhydroxyd abscheidet. Es ist allerdings ähnlich den Cu-Salzen kristallisiert.

Das auf diesem Wege erhaltene Kupfer-Kalium-Salz ist hell- bis dunkelbraun gefärbt, gut kristallisiert und durchaus beständig.

Eine weitere Methode beruht darauf, daß man 1 Mol CuCl mit 2 Mol Sulfit mehrere Stunden auf der Maschine schüttelt. Bei Eiskühlung scheidet sich ein hellgelb-braunes Produkt aus.

Wie die Analysen zeigen, sind alle erhaltenen Produkte — unabhängig von ihrer Färbung — identisch. Das Salz ist ziemlich schwer löslich.

Die Analyse der Produkte — nach der üblichen Methode durchgeführt (das Kalium wird im Filtrat der Cu-Elektrolyse als Sulfat bestimmt — hatte folgendes Ergebnis:

$[Cu(SO_3)]K$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: | 34,85% | $SO_3$: | 43,94% | K: |
| | | 36,48% | | | 23,17% |
| | | 36,08% | | 44,98% | 22,19% |
| Ber.: | | 34,84% | | 43,86% | 21,43% |

Die Natrium-Salz-Darstellung geschah in der Art, daß in eine durch Einleiten von $SO_2$ in NaOH dargestellte

$NaHSO_3$-Lösung in der Siedehitze CuCl eingetragen wurde. Unter heftiger $SO_2$-Entwicklung fiel ein hell-grau-gelbes Salz aus, in der Kristallform dem Kaliumsalz durchaus ähnlich: vier- und fünfeckige Plättchen, unter dem Mikroskop fast farblos.

Die Analyse dieses Salzes — wie beim Kaliumsalz durchgeführt — führte zu folgender Formel:

$$[Cu(SO_3)]\,Na$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: | 38,74% | $SO_3$: | 48,77% | Na: | 14,37% |
| Ber.: | | 38,45% | | 48,30% | | 13,88% |

Die Darstellung des Ammoniumsalzes erwies sich als nicht ganz so einfach. Versetzt man eine konzentrierte, mit $SO_2$ abgesättigte $(NH_4)_2SO_3$-Lösung in der Hitze mit CuCl, so erhält man weiße, kristallinische Produkte, die aber verschiedene Zusammensetzungen aufweisen, so

$$[Cu(SO_3)_4]\,(NH_4)_6 \cdot 6\,H_2O$$
$$[Cu_2(SO_3)_5]\,(NH_4)_7 \cdot 7\,H_2O$$

und andere.

Allerdings erhielt ich auch ein Produkt, dessen Analyse — wie üblich durchgeführt — folgende Formel ergab:

$$[Cu(SO_3)]\,(NH_4)$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: | 38,58% | $SO_3$: | 49,99% | $NH_4$: | 11,25% |
| Ber.: | | 39,41% | | 49,45% | | 11,14% |

Dies ist zwar das gesuchte Produkt, doch war seine Darstellung durchaus als zufällig zu bezeichnen.

Sicherer kommt man zum Ziel, wenn man — wie schon beim Kaliumsalz beschrieben — 1 Mol CuCl zunächst in 2 Mol $NH_4Cl$ löst und dann mit 3 Mol $(NH_4)_2SO_3$ kocht. Man erhält hierbei zunächst nur eine mäßige Menge weißer Kristalle, beim Abkühlen und Verdünnen aber einen weiteren Niederschlag: sehr schöne Kristalle, die sich erst nach einigen Tagen grün färben und recht beständig sind; das Salz ist nur wenig löslich.

Die Analyse ergab folgende Formel:

$$[Cu(SO_3)]\,(NH_4)$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: | 39,85% | $SO_3$: | 49,10% | $NH_4$: | 11,54% |
| Ber.: | | 39,41% | | 49,52% | | 11,14% |

Auf Grund dieser Ergebnisse ist man zur Annahme berechtigt, daß die beschriebenen Alkali-Kupfer-Sulfite als Ver-

bindungen der Cupro-Schwefligen Säure aufzufassen und sie — wie schon geschehen — als

$$[Cu(SO_3)]\ R$$

zu formulieren. (Die Frage, ob man diese Formel nicht eventuell zu verdoppeln hat, diese Verbindungen somit als

$$[Cu_2(SO_3)_2]\ R_2$$

zu formulieren hätte, wäre später noch zu erörtern.)

Wie schon erwähnt, kam es zunächst darauf an, zu versuchen, durch doppelte Umsetzung mit Kupfersalzen — und zwar, gemäß der Auffassung dieser Verbindungen als Salze einer Cupro-Säure, mit Cupri-Salzen — die Konstitution dieser Verbindungen näher zu untersuchen und — vor allem — eventuell den Nachweis zu führen, daß die Alkaliverbindungen sich direkt in das Chevreulsche Salz überführen lassen.

Zunächst mag aber noch erwähnt werden, daß bei der Darstellung der Alkali-Salze — insbesondere beim Kaliumsalz — fast regelmäßig sich auch rot-braune kristallinische Niederschläge abschieden, die entweder das Chevreulsche Salz selbst, oder doch ähnliche Mischprodukte waren.

Diese Tatsache spricht schon für eine engere Beziehung zwischen den Alkalisalzen und dem Chevreulschen Salz. Man mag hier ferner bedenken, daß auf diesen Umstand — sowie auf die schon diskutierte Tatsache, daß es nicht möglich ist, normale Sulfite rein darzustellen, da aus einer Lösung die Cupro- und Cuprisulfit-Ionen enthält, das schwerlösliche Chevreulsche Salz ausfällt — vielleicht eine Erklärung dafür bieten, daß in den erwähnten älteren Arbeiten eine Reihe von Alkali-Kupfer-Sulfiten beschrieben ist, die das Kupfer in beiden Wertigkeitsstufen enthalten sollen. Man muß hierbei bedenken, daß bei den älteren Darstellungsweisen vom zweiwertigen Kupfer ausgegangen worden ist, bei dessen Reduktion das Vorhandensein beider Wertigkeitsstufen gleichzeitig in Lösung unvermeidlich war. Es ist daher anzunehmen, daß die beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit als Gemische der Alkali-Kupfer-Sulfite entweder mit dem Chevreulschen Salz selbst, oder aber mit den ihm ähnlichen Mischprodukten aufzufassen sind. Wozu noch zu bemerken ist, daß die Alkalisalze in einer dem Chevreulschen Salz durchaus ähnlichen Art kristallisieren.

### 3. Doppelte Umsetzungen mit Kupfer-, Calcium-, Barium-, und Guanidinsalzen.

Wie schon dargelegt, kam es insbesondere darauf an, durch Umsetzung mit Salzen des zweiwertigen Kupfers wieder zum Chevreulschen Salz zu gelangen.

Diese Umsetzung erwies sich indessen als sehr schwierig. Kocht man das Kaliumsalz mit überschüssigem $CuSO_4$, so erhält man Produkte, die zwar dem Chevreulschen Salz äußerlich durchaus ähneln — wobei die Färbung allerdings entweder mehr ins rote oder mehr ins braune spielt — die jedoch einen wesentlich anderen — und zwar durchweg zu hohen Kupfergehalt aufweisen. Drei verschiedene, auf diesem Wege erhaltene Produkte hatten den Kupfergehalt von 72,64%, 70,47% und 70,07% — während das Chevreulsche Salz lediglich 49,30% Cu enthält.

Versucht man die Umsetzung mit berechneter Menge $CuSO_4$ — unter Zugabe eines nur geringen Ueberschusses — gemäß der Beziehung:

$$[Cu_2(SO_3)_2]\ K_2 + CuSO_4 \cdot 5\ H_2O =$$
$$= [Cu_2(SO_3)_2]\ Cu + K_2SO_4 + 5\ H_2O$$

so erhält man einen gut kristallisierten, ziegelrotbraunen Niederschlag, dessen Kupfergehalt indessen 40,15% bzw. 40,99% statt des berechneten Gehaltes von 49,30% beträgt.

Zum Erfolg kommt man indessen, wenn man das Ammoniumsalz in einer mäßig konzentrierten $CuSO_4$-Lösung mehrere Stunden in der Kälte maschinell schüttelt. Man erhält dabei Produkte, deren Farbe zwar mehr ins braune spielt, als die des ursprünglichen Cupro-cupri-sulfits- deren Analyse aber folgendes Ergebnis hatte:

$[Cu_2(SO_3)_2]\ Cu^{II} \cdot 2\ H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 48,43% | $SO_3$: 42,98% | $H_2O$: 8,59% Rest |
| | 47,85% | 42,58% | 9,57% |
| Ber.: | 49,30% | 41,40% | 9,31% |

Somit wäre die Darstellung des Chevreulschen Salzes auch aus den Alkali-Kupfer-Sulfiten gelungen und die analoge Konstitution dieser Verbindungen sichergestellt.

Dagegen führen die übrigen doppelten Umsetzungen kaum zu einem Erfolg:

Löst man das Ammoniumsalz in ziemlich konzentrierter $NH_4Cl$-Lösung und versetzt die Lösung in der Siedehitze mit Bariumchlorid, so fällt sofort ein weißer, schwach gelblicher Niederschlag, der aber nur Spuren von Kupfer enthält und $BaSO_3$ sein dürfte, während das Kupfer vermutlich als ein $Cu/NH_4/Cl$-Komplex in Lösung bleibt.

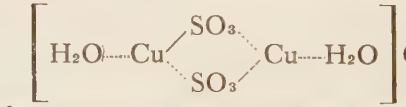
Auch eine Umsetzung des Kaliumsalzes mit Guanidincarbonat führt zu keinem Ergebnis: man erhält unhomogene Gemische, darunter zum Teil rot-braun gefärbte Produkte, die eine gewisse Aehnlichkeit mit den Cupro-Cupri-Sulfiten zeigen.

Bei einer Umsetzung mit Calcium erhält man ein Produkt, bei dem das Verhältnis $Cu : SO_3$ annähernd wie 1 : 1 ist — was dem ursprünglichen Komplex entsprechen würde — doch handelt es sich unzweifelhaft um ein Gemisch mit ausfallendem $CaSO_3$.

Somit kann man lediglich die Umsetzung mit Kupfersulfat als gelungen bezeichnen.

Zur Frage der Konstitution dieser Verbindungen sei folgendes bemerkt:

Wenn man das Chevreulsche Salz — was ganz außer Frage steht — nunmehr als ein Cuprisalz der Cuproschwefligen Säure auffaßt, so ergeben sich dennoch zwei Formulierungsmöglichkeiten: einmal nämlich als ein zweikerniges Salz, das das Wasser im Komplex gebunden hat und zu formulieren wäre als

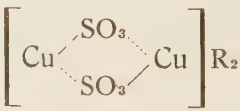


oder aber als ein einkerniges Salz, wobei das zweiwertige Kupfer zwei Reste der einbasischen Cuproschwefligen Säure bindet:

$$[Cu(SO_3)]_2\,[Cu^{II}(H_2O)_2]$$

wobei das Wasser als an das Kupfer gebunden aufzufassen wäre.

Dementsprechend wären die Alkalisalze entweder zu formulieren als



oder als

$$[Cu(SO_3)]R$$

Die Tatsache, daß die Alkalisalze — im Gegensatz zum Chevreulschen Salz wasserfrei sind, spricht indessen für die zweite Auffassung: denn es ist bekannt, daß die Askalimetalle nicht imstande sind, Wasser zu binden, wie es bei Schwermetallen häufig der Fall ist.

Man darf wohl demnach annehmen, daß es sich bei den komplexen Kupfer-(I)-Sulfiten nicht um mehrkernige Verbindungen handelt.

---

Es lag die Wahrscheinlichkeit vor, daß außer diesen komplexen Sulfiten noch höherzählige existieren, in denen das zentrale Kupferatom — je nach der Anzahl der Koordinationsstellen, die man dem $SO_3$-Rest zugesteht — zwei- oder drei-, bzw. vier- oder sechszählig fungieren kann, Verbindungen also von der Zusammensetzung

$$[Cu(SO_3)_2]R_3$$

und

$$[Cu(SO_3)_2]R_7$$

Dafür sprach wiederum die starke Löslichkeitserhöhung von $[Cu(SO_3)]K$ in $K_2SO_3$-Lösungen bei 0°. Die Löslichkeit dieses Salzes betrug in Wasser 0,417%, in n · $K_2SO_3$-Lösung 12,58%, in 2-n · $K_2SO_3$-Lösung 43,64%. Trotzdem gelang es nicht, aus solchen Lösungen reine Produkte zu erhalten, da aus denselben stets Gemische auskristallisierten, die von beigemengten Alkalisulfiten nicht zu trennen waren. Es ließ sich also über die Zusammensetzung dieser $SO_3$-reicheren Anionen Bestimmtes nicht aussagen.

---

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß anders als bei den Kupferthiosulfaten bei den Kupfersulfiten mehrkernige komplexe Anionen wahrscheinlich nicht existieren und daß mithin das bekannte Salz von Chevreul

$$[Cu_3(SO_3)_2] \cdot 2\,H_2O$$

das Kupfer-(II)-Salz der Kupfer-(I)-schwefligen Säure ist:

$$[Cu^{I}(SO_3)]_2 \cdot [Cu^{II}(H_2O)_2]$$

---

Sehr eingehend und erschöpfend untersucht sind schon vor langer Zeit die komplexen Sulfite des zweiwertigen Quecksilbers[57]). Diese Verbindungen zeichnen sich durch außerordentlich starke Komplexität des Anions aus, und es sind hier neben der normalen Reihe der allgemeinen Zusammensetzung

$$[Hg(SO_3)_2]\,R_2$$

auch basische Verbindungen bekannt, die man als mehrkernige Verbindungen auffassen könnte. Etwa:

$$\left[O\begin{matrix}Hg(SO_3)\\ Hg(SO_3)\end{matrix}\right]\,Na_2$$

Die erneute Untersuchung dieser älteren Angaben hat sie in allen wesentlichen Ergebnissen bestätigt, ohne zu neuen Gesichtspunkten zu führen.

[57]) Barth: Z. physikal. Chem., 9 (1892) 192.

# Anhang.

## Ueber ein mehrkernig-komplexes basisches Sulfat des zweiwertigen Kupfers.

Als zur Darstellung der Halogenverbindungen des einwertigen Kupfers konzentrierte Lösungen des Kupfervitriols mit konzentriertem Kaliumbromid bzw. Chlorid erhitzt wurden — und zwar bei der Anwendung von 50 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 24 g KBr in 300 ccm Wasser, bzw. der entsprechenden Menge Kaliumchlorid — schied sich ein schön kristallisierter hellgrüner Niederschlag ab, der sich übereinstimmend in beiden Fällen als ein halogenfreies basisches Kupfersulfat erwies.

Die Analyse wurde wie folgt durchgeführt: zur Kupferbestimmung wird die Substanz in verd. $H_2SO_4$ gelöst und wie üblich elektrolysiert; im Filtrat wird Kalium als Sulfat durch Eindampfen bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wird eine salzsaure Lösung in der Siedehitze mit $BaCl_2$ versetzt.

Es ergab sich für beide Produkte übereinstimmend folgende Formel:

$$\left[ Cu_3^{II} \begin{matrix} (SO_4)_3 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] K_2$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef.: | Cu: 32,92% | $SO_4$: | K: | $H_2O$: | |
| | 32,40% | | | Rest | |
| | 31,69% | 48,44% | | | |
| | 32,36% | 48,47% | 13,51% | 5,66% | |
| Ber.: | 32,17% | 48,76% | 13,23% | 5,75% | |

das unzweifelhaft unter die mehrkernig-komplexen Verbindungen zu rechnen ist. Es unterscheidet sich also von den in der älteren Literatur angegebenen[58]) bisher bekannten basischen Kupfer-Sulfaten:

---

[58]) Gmelin-Kraut, Handbuch 7. Aufl. V. 1 S. 1088.

## Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Die moderne Entwicklung der Werner schen Koordinationslehre hat besonders in den zahlreichen Arbeiten von R. F. Weinland und seiner Schule und von H. Reihlen zu mannigfachen Theorien über die Struktur sogenannter mehrkerniger Komplexionen geführt, die für die Aufklärung sehr zahlreicher Verbindungsgruppen — wie z. B. der Acetate des dreiwertigen Chroms, Eisens, Aluminiums usw., sowie der komplizierten komplexen Metallcyanide und ihrer Derivate — bedeutungsvoll wurden. Diese Theorien, die noch nicht in allen Fällen zu abschließenden Ergebnissen geführt haben, ließen es möglich erscheinen, daß auch die Zusammensetzung mancher einfacher Komplexverbindungen — wie z. B. einiger komplexer Metallthiosulfate und Sulfite — durch sie eine befriedigende Erklärung finden würden.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wurden ältere Angaben der Literatur über die Thiosulfate und Sulfite des einwertigen Silbers und Kupfers, sowie des zweiwertigen Quecksilbers, wie auch schließlich des einwertigen Thalliums einer kritischen experimentellen Neuuntersuchung unterzogen.

In der Einleitung wurde eine kurze Uebersicht über die erwähnte Erweiterung der Werner schen Anschauungen in Bezug auf die mehrkernigen komplexen Anionen gegeben.

I. Im experimentellen Teil wurden zunächst die Alkali-Silber-Thiosulfate untersucht und es wurde durch doppelte Umsetzungen und durch die Darstellung einiger neuer Verbindungen mit Bestimmtheit nachgewiesen, daß in den Verbindungen der Zusammensetzung

$$[Ag_3(S_2O_3)_4]\,R_5$$

alle drei Silber-Atome Bestandteile des komplexen Anions sind und daß mithin ein mehrkerniger Komplex vorliegt, über dessen Struktur auf Grund von Spaltungen bei doppelten Umsetzungen eine Hypothese aufgestellt werden konnte.

II. Den komplexen Silberthiosulfaten entsprechen in vielen Eigenschaften die Thiosulfate des zweiwertigen Quecksilbers, der Zusammensetzung

$$[Hg_3(S_2O_3)_8]\,R_{10}$$

deren Darstellungsmethoden gegen ältere Angaben vervollkommnet werden konnten und für die ebenfalls durch doppelte Umsetzungen, sowie durch Untersuchung einiger physi-

kalischer Eigenschaften — wie der Löslichkeit und des elektrischen Leitvermögens — mit Bestimmtheit der Nachweis der Komplexbildung der drei Quecksilberatome im Anion erbracht werden konnte.

III. Versuche, die den Silberthiosulfaten entsprechenden Thiosulfate des einwertigen Thalliums darzustellen, zeigten, daß entsprechend den älteren Angaben in der Literatur, die Komplexbildung des Thalliums in Thiosulfatlösungen nur sehr schwach war. Für die aus solchen Lösungen erhaltenen Kristallisationen konnte demgemäß das Vorhandensein stark komplexer Anionen nicht nachgewiesen werden und es erschien demnach wahrscheinlich, daß hier Gemische von $Tl_2S_2O_3$ mit Alkalithiosulfaten vorlagen.

IV. Von den mannigfachen komplexen Thiosulfaten des einwertigen Kupfers, die auch in neuerer Zeit verschiedentlich untersucht worden sind, ließ sich für die Reihe

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]\,R_4$$

der Nachweis führen, daß in diesen Verbindungen beide Kupferatome im Anion komplex gebunden sind. Es konnte hier eine Reihe gut kristallisierter, bisher unbekannter Produkte durch doppelte Umsetzung erhalten werden, die die relative Beständigkeit des mehrkernig-komplexen Anions bewiesen.

V. Zum Unterschied von den Metall-Thiosulfaten zeigten die entsprechenden Metall-Sulfite eine viel geringere Neigung zur Bildung mehrkerniger Anionen. Während die Silber-Alkali-Sulfite außerordentlich schwach komplex sind — wie auch aus der sehr geringen Löslichkeitssteigerung von $Ag_2S_2O_3$ in Alkalisulfiten hervorging — bildet einwertiges Kupfer verschiedene Verbindungsreihen mit Alkalisulfiten.

Sehr eingehend untersucht wurde hier das sogenannte Salz von Chevreul:

$$Cu_3(SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$$

das bei mannigfachen Reaktionen — so beim Einleiten von $SO_2$ in Kupferlösungen — entsteht und dessen Untersuchung in einer sehr ausgedehnten älteren Literatur zu vielfach einander widersprechenden Ergebnissen geführt hat.

Die exakte analytische Untersuchung dieser Verbindung und ihre Darstellung — ausgehend von reindargestellten Alkali-Kupfer-(I)-Sulfiten der Zusammensetzung

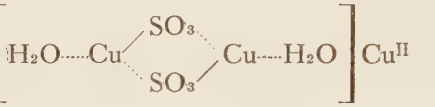
$$[Cu(SO_3)]\,R$$

bewies, daß in dem Chevreulschen Salz das $Cu^{II}$-Salz

einer $Cu^{I}$-schwefligen Säure der Zusammensetzung

$$[Cu^{I}(SO_3)]_2\,Cu^{II}\cdot 2\,H_2O$$

vorliegt, daß also das zweiwertige Kupfer kationisch, das einwertige hingegen anionisch gebunden sein muß. Zweifel an der einkernigen Struktur dieser Verbindung bestehen nur in Bezug auf die Bindung der Wassermoleküle. Diese scheinen komplex gebunden zu sein, sodaß sich hier eventuell bei Einbeziehung des Wassers in das Anion eine zweikernige Struktur desselben, nach dem Schema




ergeben würde.

VI. Eine erneute Untersuchung der sehr beständigen Quecksilber-Alkali-Sulfite zeigte, daß entsprechend den älteren Arbeiten von Barth bei gemäßigter Einwirkung von Alkali auf Sulfite der Zusammensetzung

$$[Hg(SO_3)_2]\,R_2$$

hydroxylhaltige Anionen,
entstehen, die aber als Hydroxo-Verbindungen mit den mehrkernigen Metall-Thiosulfaten nicht direkt vergleichen sind.

VII. In einem Anhang wird ein gut charakterisiertes, bisher unbekanntes Kupfer-(II)-Sulfat der Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix} Cu_3^{II} & (SO_4)_3 \\ & (OH)_2 \end{matrix}\right] K_2$$

beschrieben.

---

Vorliegende Arbeit wurde 1930—1932 im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Rosenheim, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit gewährte Unterstützung meinen Dank aussprechen.

## Lebenslauf.

Ich, John Georg Eliasberg, bin am 31. 1. 1906 in Wiesbaden als Sohn des Kaufmanns Leopold Eliasberg und seiner Ehefrau Fanny, geb. Halpern, geboren. Bis zum Jahre 1914 lebte ich in Libau (Kurland), von 1914 bis 1917 in Petersburg, wo ich die Preobraschenskaja-Schule besuchte. In den Jahren 1917, 1918 hielt ich mich in Jalta (Krim) auf und besuchte das dortige Gymnasium. Seit Januar 1919 lebte ich in Hamburg, wo ich zunächst die Realschule in Rothenburgsort, dann die Thaer-Oberrealschule vor dem Holstentor besuchte, an der ich zu Michaelis 1925 das Zeugnis der Reife erlangte.

Im Wintersemester 1925/26 studierte ich in Hamburg; seit dem Sommersemester 1926 bis zum Wintersemester 1931/32 war ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikuliert.

Im Juli 1928 bestand ich das erste, im Februar 1930 das zweite Verbandsexamen.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren Bodenstein, Estermann, Jansen, Koch, Marckwald, Nernst, Planck, H. Pringsheim, Pschorr, Raabe, Remy, Rosenheim, Schlenck, W. Stern, Wehnelt und Westphal.

Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Im Dezember 1930 erwarb ich durch Einbürgerung die hamburgische Staatsangehörigkeit, nachdem ich seit 1925 lettländischer Staatsbürger war.